

Synthesen und Reaktionen
von
schwefelkoordinierten
Eisen- und Molybdän-Komplexen

Den Naturwissenschaftlichen Fakultäten
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg
zur
Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt von
Ulrich Kleine-Kleffmann
aus Lübbecke

1983

1983 № 310



Digitized by the Internet Archive
in 2026

Synthesen und Reaktionen
von
schwefelkoordinierten
Eisen- und Molybdän-Komplexen

Den Naturwissenschaftlichen Fakultäten
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg
zur
Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt von
Ulrich Kleine-Kleffmann
aus Lübbecke

Als Dissertation genehmigt von den Naturwissenschaftlichen
Fakultäten der Universität Erlangen-Nürnberg

Tag der mündlichen Prüfung: 26.7.1983

Vorsitzender der

Promotionskommission : Professor Dr. K. Jacobs

Erstberichterstatte r : Professor Dr. D. Sellmann

Zweitberichterstatte r : Professor Dr. H. P. Beck

Die vorliegende Arbeit wurde von April 1981 bis Mai 1983 im Institut für Anorganische Chemie II der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. D. Sellmann durchgeführt.

Herrn Prof. Dr. D. Sellmann sei an dieser Stelle noch einmal herzlich für die anregenden Diskussionen sowie für die vielfältige Förderung meiner Arbeit gedankt.

Herrn Dipl. Chem. L. Zapf danke ich für die Aufnahme der Massenspektren und Herrn Prof. Dr. G. Huttner für die Durchführung der Röntgenstrukturanalyse. Mein Dank gilt ferner allen Mitarbeitern des Institutes, insbesondere unseres Arbeitskreises.

Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen:

tth-H ₂	= 1,4,7-Trithiaheptan
ttd-H ₂	= 1,4,7,10-Tetrathiadecan
dttd-H ₂	= 2,3,8,9-Dibenzo-1,4,7,10-tetrathiadecan
dpttd-H ₂	= 2,3,11,12-Dibenzo-1,4,7,10,13-pentathia- tridecan
Me ₈ -dpttd-H ₂	= 2,3,11,12-Bis(tetramethylbenzo)-1,4,7,10, 13-pentathiatridecan
Cl ₈ -dpttd-H ₂	= 2,3,11,12-Bis(tetrachlorbenzo)-1,4,7,10, 13-pentathiatridecan
dhthd-H ₂	= 2,3,14,15-Dibenzo-1,4,7,10,13,16-hexa- thiahexadecan
pte	= 1,2-Di(phenylthio)ethan
diphos	= 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan
THF	= Tetrahydrofuran
DMSO	= Dimethylsulfoxid
DMF	= N,N-Dimethylformamid
MeOH	= Methanol
EtOH	= Ethanol
PE	= Petrolether
Me	= CH ₃ -Gruppe
Et	= C ₂ H ₅ -Gruppe
Ph	= C ₆ H ₅ -Gruppe
RT	= Raumtemperatur
HV	= Hochvakuum
h	= Stunde

Inhaltsverzeichnis

Seite

1.	Einleitung und Problemstellung	1
2.	Allgemeiner Teil	4
2.1.	Synthese, Struktur und Reaktionen von $[\text{Fe}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)(\text{PMe}_3)_3]$	4
2.1.1.	Röntgenstrukturanalyse von $[\text{Fe}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)(\text{PMe}_3)_3]$	6
2.1.2.	Reaktivität von $[\text{Fe}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)(\text{PMe}_3)_3]$	9
2.2.	Synthese und Eigenschaften von $[\text{Fe}(\text{dpttd})\text{CO}]$, dpttd- H_2 = 2,3,11,12-Di- benzo-1,4,7,10,13-pentathiatridecan	11
2.2.1.	Versuche zur Synthese von $[\text{Fe}(\text{dpttd})\text{N}_2]$	18
2.2.2.	Synthese von $[\text{Fe}(\text{dpttd})\text{N}_2\text{H}_4] \cdot \text{THF}$	19
2.2.3.	Oxidationsversuche an $[\text{Fe}(\text{dpttd})\text{N}_2\text{H}_4] \cdot \text{THF}$	22
2.2.4.	Synthese und Reaktionen von $[\text{Fe}(\text{dpttd})\text{DMSO}]$ und $[\text{Fe}(\text{dpttd})\text{DMF}]$	23
2.2.5.	Reduktions- und Oxidationsversuche an $[\text{Fe}(\text{dpttd})\text{CO}]$	25
2.3.	Synthese von $[\text{Fe}(\text{Me}_8\text{-dpttd})\text{CO}]$	27
2.4.	Synthese von $[\text{Fe}(\text{Cl}_8\text{-dpttd})\text{CO}]$	28
2.5.	Synthesen von $[\text{Fe}(\text{dpttd})\text{PR}_3]$, $\text{PR}_3 = \text{PMe}_3, \text{PEt}_3, \text{PMePh}_2, \text{P(OPh)}_3$	30
2.6.	Synthese und Eigenschaften von $[\text{Fe}(\text{dpttd})\text{N}_2\text{H}_3\text{CH}_3]$	32
2.7.	Fe-Komplexe mit tth- H_2 = 1,4,7-Trithia- heptan	36

	Seite
2.7.1. Synthese von $[\text{Fe}(\text{tth})(\text{diphos})\text{CO}]$	37
2.8. Synthese von dpttd-H_2	39
2.9. Umsetzung von dpttd-H_2 mit $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	42
2.10. Reaktionen von dpttd-H_2 mit Mo(0) - und Mo(II) -Komplexen	43
2.10.1. Synthese von $[\text{NMe}_4]_2 [\text{Mo}(\text{dpttd}')(\text{CO})_3]$	43
2.10.2. Synthese von $[\text{Mo}(\text{dpttd})(\text{CO})_2]$	45
2.10.3. Synthese von $[\text{Mo}(\text{dpttd})(\text{PMe}_3)\text{CO}]$	48
2.11. Synthese von $\text{dhthd-H}_2 = 2,3,14,15\text{-Di-benzo-1,4,7,10,13,16-hexathiahexadecan}$	49
2.11.1. Synthese von $[\text{Fe}(\text{dhthd}')\text{CO}]$	53
2.12. Versuche zur Darstellung von $[\text{Mo}(\text{dhthd})\text{CO}]$	55
3. Experimenteller Teil	61
3.1. Allgemeines	61
3.2. Synthesen	62
3.2.1. $[\text{Fe}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)(\text{PMe}_3)_3]$	62
3.2.2. Umsetzungen von $[\text{Fe}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)(\text{PMe}_3)_3]$ mit CO unter Bildung von:	
a) $[\text{Fe}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)(\text{PMe}_3)_2(\text{CO})_2]$	62
b) $[\text{Fe}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)(\text{PMe}_3)_2\text{CO}]_2$	63
3.2.3. $[\text{Fe}(\text{dpttd})\text{CO}]$	63
3.2.4. $[\text{Fe}(\text{dpttd})\text{N}_2\text{H}_4] \cdot \text{THF}$	64
3.2.5. $[\text{Fe}(\text{dpttd})(\text{N}_2\text{H}_4)_{2-3}]$	65
3.2.6. $[\text{Fe}(\text{dpttd})\text{DMSO}]$	66
3.2.7. $[\text{Fe}(\text{dpttd})\text{DMF}]$	66
3.2.8. $[\text{Fe}(\text{dpttd})]_x$	67

3.2.9.	$[\text{Fe}(\text{Me}_8\text{-dpttd})\text{CO}]$	67
3.2.10.	$[\text{Fe}(\text{Cl}_8\text{-dpttd})\text{CO}]$	68
3.2.11.	$[\text{Fe}(\text{dpttd})\text{PMe}_3]$	68
3.2.12.	$[\text{Fe}(\text{dpttd})\text{PMePh}_2]$	69
3.2.13.	$[\text{Fe}(\text{dpttd})\text{PEt}_3]$	69
3.2.14.	$[\text{Fe}(\text{dpttd})\text{P}(\text{OPh})_3]$	70
3.2.15.	$[\text{Fe}(\text{dpttd})(\text{N}_2\text{H}_3\text{CH}_3)]$	70
3.2.16.	$[\text{Fe}(\text{tth})(\text{diphos})\text{CO}]$	71
3.2.17.	dpttd-H_2	72
3.2.18.	$[\text{NMe}_4]_2[\text{Mo}(\text{dpttd})(\text{CO})_3]$	72
3.2.19.	$[\text{Mo}(\text{dpttd})(\text{CO})_2]$	73
3.2.20.	$[\text{Mo}(\text{dpttd})\text{PMe}_3\text{CO}]$	73
3.2.21.	Darstellung von dhthd-H_2	74
3.2.22.	Versuch zur Synthese von $[\text{Mo}(\text{dhthd})\text{CO}]$	75
4.	Zusammenfassung	76
5.	Literaturverzeichnis	82

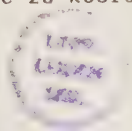
1. Einleitung und Problemstellung

Eisen und Molybdän in einer Schwefelligandensphäre gelten als Bestandteil des aktiven Zentrums vieler redoxaktiver Enzyme wie z. B. Hydrogenasen, Oxidasen und Nitrogenasen^{/1/}. Die Suche nach "bioanorganischen" Modellverbindungen, mit denen die enzymatischen Reaktionen in vereinfachter Form studiert werden können, nimmt auf dem Gebiet der Komplexchemie inzwischen einen breiten Raum ein.

So wurden z. B. Clusterverbindungen vom Typ $[\text{Mo}_2\text{Fe}_6\text{S}_8(\text{SET})_9]^{3-}$ synthetisiert, die ähnliche EXAFS-Spektren (EXAFS = extended X-ray absorption fine structure) wie die Nitrogenase aufweisen^{/2/}. Während diese Cluster in ihren spektroskopischen Eigenschaften der Nitrogenase sehr ähnlich sind, sind sie jedoch nicht in der Lage Distickstoff zu koordinieren.

Cyclopentadienylmangan-^{/3/} oder Phosphinmolybdän-Komplexe^{/4//5/} andererseits, die N_2 nicht nur koordinieren, sondern auch für weitere Reaktionen hinreichend aktivieren, weisen in ihrer Koordinationssphäre wiederum Liganden auf, die in der Natur nicht vorkommen.

Gesucht wird aber nach Verbindungen, die sowohl in ihrer Reaktivität gegenüber N_2 als auch in ihrer chemischen Zusammensetzung Modellcharakter aufweisen. In diesem Zusammenhang stellt sich die Frage, warum es bisher in keinem Fall gelungen ist, an schwefelkoordinierte Übergangsmetallzentren N_2 aus der Gasphase zu koordinieren.



Um der Lösung der oben angeschnittenen Probleme näher zu kommen, sollte in dieser Arbeit untersucht werden, wie sich die Reaktivität von Übergangsmetallzentren, insbesondere Eisen und Molybdän, in Gegenwart verschiedener Schwefelliganden verhält bzw. durch diese beeinflusst wird. Dazu waren insbesondere Substitutionsreaktionen an Metall-Schwefel-Zentren durchzuführen, um die Bindungseigenschaften dieser Zentren besser kennenzulernen. Dabei sollten bevorzugt Reaktionen mit kleinen Molekülen bzw. Ionen wie CO, N_2H_4 , PR_3 und Hydrid untersucht werden.

Metallkomplexe mit ein- oder zweizähligen Schwefelliganden verlieren bei Substitutionsreaktionen in unerwünschten Nebenreaktionen verschiedentlich einen Teil der Schwefelliganden^{/6/}. Diese unerwünschte Reaktion kann in Komplexen mit vielzähligen Liganden unterdrückt werden, da auch bei Spaltung einer Metall-S-Bindung der Ligand über die anderen S-Donatoren an das Metall gebunden bleibt.

Wie die Synthese von $[Fe(dttd)(CO)_2]$, $dttd^{2-}$ = Dianion von 2,3,8,9-Dibenzo-1,4,7,10-tetrathiadecan, oder $[Fe(ttd)(CO)_2]$, ttd^{2-} = Dianion von 1,4,7,10-Tetrathiadecan, gezeigt hat^{/7/}, lassen sich fernerhin durch die Kombination von Fe(II)-Zentren mit Thioether-Thiolat-Liganden am Metallzentrum ähnliche elektronische Verhältnisse erzeugen wie bei der Koordination von Phosphinliganden an Metall(0)-Zentren.

Weitere Reaktivitätsuntersuchungen an $[Fe(ttd)(CO)_2]$ scheiterten aber an seiner Schwerlöslichkeit in allen

gängigen Lösungsmitteln. $[\text{Fe}(\text{dttd})(\text{CO})_2]$ ist zwar gut löslich, neigt jedoch zu CO Abspaltung und Dimerisierung unter Bildung des extrem schwerlöslichen $[\text{Fe}(\text{dttd})\text{CO}]_2$.

Da die Untersuchung der oben bereits angeführten Probleme mit Komplexen der vierzähligen Liganden nicht ohne weiteres möglich war, galt es, zu untersuchen, ob sich mit Thioether-Thiol-Liganden, die eine noch höhere Zähnnigkeit aufweisen, die Fe-CO-Bindung stabilisieren und die Löslichkeit der Komplexe erhöhen läßt.

Ein entscheidendes Problem bei diesen Untersuchungen stellt die Synthese der freien Schwefelliganden dar. Während Thioether-Thiol-Liganden mit Alkylbrücken zwischen den S-Atomen nach organischen Synthesemethoden im Prinzip in jeder Kettenlänge dargestellt werden können^{/8/}, war die Synthese längerkettiger, aromatischer Thioether-Thiol-Verbindungen, bei denen ein Teil der S-Atome an Benzolkerne gebunden ist, bislang entweder äußerst aufwendig^{/9/} oder ganz unmöglich.

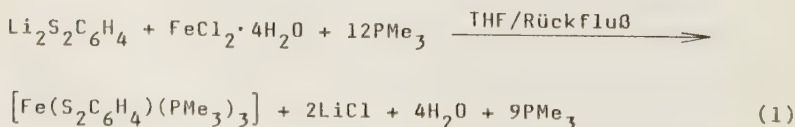
Ein weiteres Ziel dieser Arbeit war daher, nach Synthesewegen für solche langkettigen, aromatischen Thioether-Thiol-Liganden zu suchen.

2. Allgemeiner Teil

2.1. Synthese, Struktur und Reaktionen von $[\text{Fe}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)(\text{PMe}_3)_3]$

Bei Versuchen, aus $[\text{Fe}(\text{dttd})(\text{PMe}_3)\text{CO}]$ in Gegenwart von PMe_3 photochemisch CO abzuspalten, wurden als Produkt schwarzgrüne, schwerlösliche Mikrokristalle erhalten, die aber bislang nicht näher charakterisiert werden konnten^{/10/}. IR-Spektren wie auch reaktives Verhalten dieser Substanz weisen darauf hin, daß bei der Bestrahlungsreaktion neben einer Entcarbonylierung mit großer Wahrscheinlichkeit auch eine Entalkylierung des dttd-Liganden stattgefunden hatte und möglicherweise polynukleare Komplexe des Typs $[\text{Fe}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)(\text{PMe}_3)_x]_y$, $\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4 = o\text{-Benzolditholat}$, gebildet worden waren.

Durch die Reaktion nach Gl. 1



sollte untersucht werden, ob sich aus Fe(II)-Salzen, Benzolditholat sowie PMe_3 auch vollständig charakterisierbare Verbindungen erhalten lassen. Auch wenn dabei ein großer PMe_3 -Überschuß eingesetzt wird, bildet sich jedoch nicht der

Tetrakis(trimethylphosphin)-Komplex $[\text{Fe}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)(\text{PMe}_3)_4]$, sondern in schwarzen Kristallnadeln stets der fünffach koordinierte Komplex $[\text{Fe}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)(\text{PMe}_3)_3]$. Dieser erweist sich als nicht identisch mit dem Produkt aus der Photolyse-reaktion.

Das in Lösung sehr oxidationsempfindliche $[\text{Fe}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)(\text{PMe}_3)_3]$ zeigt im ^1H -NMR-Spektrum in Benzol- d_6 die aromatischen Protonen in zwei Signalgruppen bei 8,65 und 7,25 ppm. Die PMe_3 -Protonen erscheinen als breites Singulett bei 1,25 ppm. Da für die PMe_3 -Protonen keine Aufspaltung beobachtet wird, liegt es nahe für den Komplex eine fluktuierende Struktur anzunehmen. Ein ähnliches Verhalten wurde auch schon bei $[\text{Ru}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)(\text{PMe}_3)_3]$ beobachtet^{/11/}. Der vermutlich ebenfalls monomer vorliegende Ru-Komplex weist im ^1H -NMR-Spektrum für die PMe_3 -Protonen auch nur ein Singulett auf.

Obwohl die spektroskopischen Daten der schwarzen Kristalle mit der $[\text{Fe}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)(\text{PMe}_3)_3]$ -Einheit zu vereinbaren sind, konnte zunächst nicht entschieden werden ob der Komplex ein- oder zweikernig vorliegt. Da Fe(II)-Komplexe häufig 6-fach koordiniert sind, mußte auch das Vorliegen des durch Fe-S-Brücken dimerisierten, zweikernigen Komplexes $[\text{Fe}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)(\text{PMe}_3)_3]_2$ diskutiert werden.

Daß im FD-Massenspektrum (FD = Felddesorption) nur das Molekülion bei $m/e = 424$ beobachtet wird, ist nicht aussagekräftig, weil Dimere unter den Bedingungen im Massenspektrometer häufig gespalten werden. Eine kryoskopische

oder osmometrische Molmassenbestimmung kann nicht durchgeführt werden, da der Komplex in Lösung sehr labil ist. So riechen die Lösungen des Komplexes stark nach PMe_3 , was darauf hindeutet, daß zumindest partiell PMe_3 abgespalten wird.

Die Klärung der Frage, ob der Komplex ein- oder zweikernig vorliegt mußte einer Röntgenstrukturanalyse vorbehalten sein.

2.1.1. Röntgenstrukturanalyse von $[\text{Fe}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)(\text{PMe}_3)_3]$

Die vorliegende Röntgenstrukturanalyse wurde im Arbeitskreis von Prof. Dr. G. Huttner, Universität Konstanz, an einem aus MeOH bei -24°C erhaltenen Einkristall durchgeführt:

$\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{P}_3\text{S}_2\text{Fe}$, Raumgruppe $\text{P}2_1/\text{c}$, $T = 253 \text{ K}$, $a = 1062(1)$, $b = 1113(1)$, $c = 1759(2) \text{ pm}$, $\beta = 96,92(8)^\circ$, $\rho = 1,37 \text{ g/cm}^3$, $V = 2063 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$, $Z = 4$, $\mu = 11,7 \text{ cm}^{-1}$.

Die Bestimmung der Zellkonstanten und die Sammlung der Messdaten erfolgten auf einem Syntex-P3-Diffraktometer (ω -scan, $\Delta\omega 1^\circ$, $2,4 \leq \dot{\omega} \leq 29,3^\circ \text{ min}^{-1}$, $2^\circ < 2\theta < 44^\circ$). Von 2513 unabhängigen Beugungsintensitäten wurden 2355 ($I \geq 2\sigma$) für die Lösung (direkte Methode) und Verfeinerung der Struktur mit dem Programmsystem SHCLXIL ^{/12/} angewendet. Wasserstoffatome wurden nicht berücksichtigt. ($R_1 = 0,056$; $R_2 = 0,066$)

Wichtige Atomabstände und Winkel sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Tab. 1 Ausgewählte Atomabstände und Winkel
in $[\text{Fe}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)(\text{PMe}_3)_3]$

Abstände [pm]		Winkel [°]	
Fe - S1	220,1(3)	S2 - Fe - S1	88,2(1)
Fe - S2	220,8(3)	S2 - Fe - P3	83,7(1)
Fe - P3	223,3(3)	S1 - Fe - P5	89,3(1)
Fe - P4	214,5(3)	P3 - Fe - P5	93,1(1)
Fe - P5	222,3(3)	S2 - Fe - P5	161,8(1)
S1 - C26	174,5(7)	S1 - Fe - P3	161,2(1)
S2 - C21	174,1(7)	S1 - Fe - P4	94,1(1)
C21- C26	140,2(10)	S2 - Fe - P4	100,5(1)
		P3 - Fe - P4	104,0(1)
		P5 - Fe - P4	97,6(1)
		Fe - S2 - C21	107,2(2)
		Fe - S1 - C26	106,9(2)
		S2 - C21- C26	118,1(5)
		S1 - C26- C21	119,0(5)

Abb. 1a

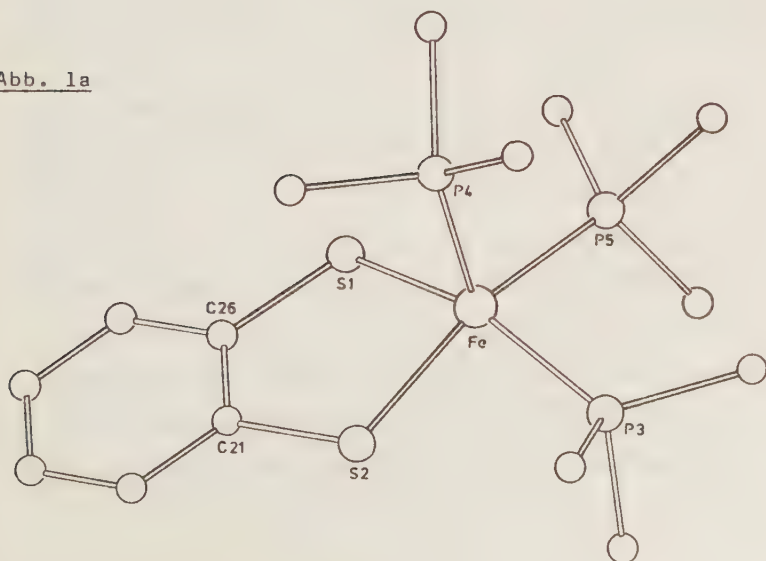
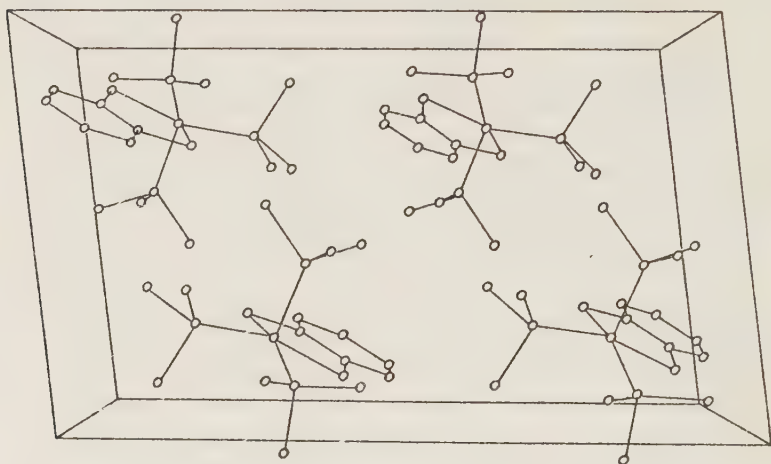


Abb. 1b Packungsdiagramm von $[\text{Fe}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)(\text{PMe}_3)_3]$

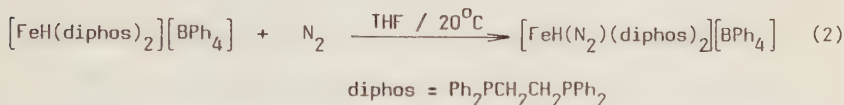


Im Kristall liegen diskrete $[\text{Fe}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)(\text{PMe}_3)_3]$ -Moleküle vor, von denen Abb. 1a eine Ansicht zeigt; die Packungsanordnung ist in Abb. 1b wiedergegeben (alle $\text{Fe} \cdots \text{S}$ Kontaktabstände > 660 pm).

$[\text{Fe}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)(\text{PMe}_3)_3]$ besitzt eine verzerrt quadratisch pyramidale Struktur, wobei ein PMe_3 -Ligand die apicale Position einnimmt. Dieser weist mit 214,5 pm eine kürzere Fe-P -Bindungslänge auf als die beiden anderen PMe_3 -Liganden (223,3 bzw. 222,3 pm). Das Fe -Atom wird über der Ebene, gebildet aus den Atomen S1, S2, P3 und P5, gefunden. Eine ähnliche Struktur wurde auch schon bei dem Dithiocarbamat-Komplex $[\text{Fe}(\text{NO})(\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_3)_2)_2]$ beobachtet, in dem das Fe -Atom über der Ebene der vier koordinierten S-Atome liegt /13/.

2.1.2. Reaktivität von $[\text{Fe}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)(\text{PMe}_3)_3]$

Das ebenfalls fünffach koordiniert vorliegende $[\text{FeH}_2(\text{PEtPh}_2)_3]^{14/}$ und auch $[\text{FeH}(\text{diphos})_2][\text{BPh}_4]^{15/}$ besitzt die Fähigkeit, bei Normaldruck Distickstoff aus der Gasphase zu addieren, z. B. nach Gl. 2.



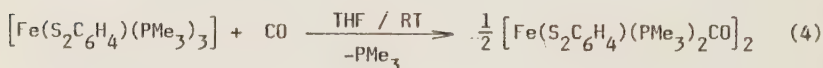
Eine analoge Umsetzung wurde auch mit $[\text{Fe}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)(\text{PMe}_3)_3]$ versucht. Aber trotz der Phosphin-Liganden, die erfahrungsgemäß eine N_2 -Koordination begünstigen, und des Vorhandenseins einer formal freien Koordinationsstelle konnte keine Bildung eines Distickstoff-Komplexes beobachtet werden. Selbst nach 5 h unter 125 bar N_2 konnte in dem nach Aufarbeitung der Reaktionslösung erhaltenen Produkt elementaranalytisch kein Stickstoff nachgewiesen werden.

Überraschend schnell ist dagegen die Reaktion mit CO nach Gl. 3.



Schon nach wenigen Sekunden CO-Einleitung in die grüne $[\text{Fe}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)(\text{PMe}_3)_3]$ -Lösung erhält man eine tiefrote Lösung aus der sich in roten Kristallen das bereits bekannte $[\text{Fe}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)(\text{PMe}_3)_2(\text{CO})_2]^{16/}$ isolieren läßt.

Erwartet wurde eigentlich die Addition eines CO-Moleküls unter Bildung des Monocarbonylkomplexes $[\text{Fe}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)(\text{PMe}_3)_3\text{CO}]$. Daß diese Reaktion nicht eintrat, wurde zunächst auf den großen CO-Überschuß zurückgeführt. Deshalb wurden im folgenden Experiment nach Gl. 4



Äquimolare Mengen von $[\text{Fe}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)(\text{PMe}_3)_3]$ und CO miteinander umgesetzt. Dabei wird eine rotbraune Lösung erhalten, deren IR-Spektrum eine intensive ν_{CO} -Bande bei 1920 cm^{-1} aufweist.

Die Aufarbeitung der Reaktionslösung liefert braune Kristalle, bei denen es sich aber ebenfalls nicht um das gesuchte $[\text{Fe}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)(\text{PMe}_3)_3\text{CO}]$ handelt. Sie konnten eindeutig als das bereits bekannte zweikernige $[\text{Fe}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)(\text{PMe}_3)_2\text{CO}]_2$ ^{/10/} identifiziert werden.

Es wird also nicht eine Addition von CO erzielt, sondern unter Dimerisierung ein PMe_3 -Ligand durch CO substituiert.

2.2. Synthese und Eigenschaften von $[\text{Fe}(\text{dpttd})\text{CO}]$, $\text{dpttd-H}_2 = 2,3,11,12\text{-Dibenzo-1,4,7,10,13-penta-}$ thiatridecan

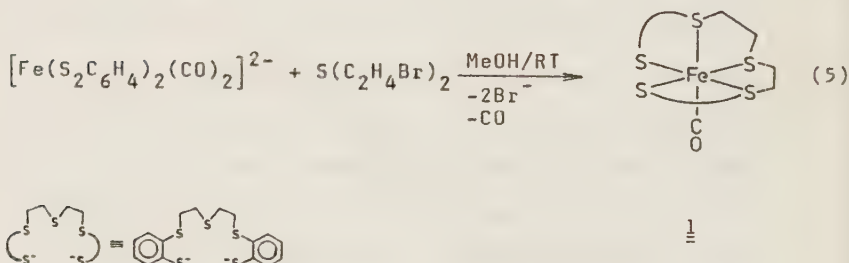
Frühere Untersuchungen an $[\text{Fe}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2(\text{CO})_2]^{2-}$ zeigten, daß die o-Benzoldithiolat-Liganden nur labil an das Fe-Zentrum koordiniert sind. So werden z.B. bei Umsetzung mit PMe_3 , entgegen der Erwartung, nicht die CO-Liganden, sondern ein Dithiolat-Ligand unter Bildung von $[\text{Fe}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)(\text{PMe}_3)_2(\text{CO})_2]$ substituiert /6/.

Um diese unerwünschte Abspaltung des Schwefel-Liganden zu unterdrücken ging man dazu über, den vierzähligen Thioether-Thiol-Liganden $\text{dttd-H}_2 = 2,3,8,9\text{-Dibenzo-1,4,7,10-tetrathiadecan}$ einzusetzen. Dieser wurde erstmals in einer template-Reaktion, durch Alkylierung von $[\text{Fe}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2(\text{CO})_2]^{2-}$ mit 1,2-Dibromethan, am Fe(II)-Zentrum synthetisiert. Dabei wurde der Komplex $[\text{Fe}(\text{dttd})(\text{CO})_2]$ erhalten, in dem das Fe-Zentrum pseudooktaedrisch von vier Thiolato- bzw. Thioether-Atomen sowie zwei CO-Liganden umgeben ist. Dieser Komplex weist zwar die gewünschte Stabilität der Fe-S-Bindungen auf, besitzt jedoch labile Fe-CO-Bindungen. Beim Erwärmen von $[\text{Fe}(\text{dttd})(\text{CO})_2]$ -Lösungen wird z. B. relativ leicht CO abgespalten, wobei sich zunächst das wahrscheinlich zweikernige $[\text{Fe}(\text{dttd})\text{CO}]_2$ und schließlich das völlig entcarbonylierte vielkernige $[\text{Fe}(\text{dttd})]_x$ bilden. Bereits $[\text{Fe}(\text{dttd})\text{CO}]_2$ ist praktisch unlöslich in

allen geeigneten Lösungsmitteln /7/.

Die Labilität der Fe-CO-Bindungen sowie vor allem die Unlöslichkeit der Reaktionsprodukte erschwerten weitere Untersuchungen erheblich. Deshalb war zu untersuchen, ob sich mit einem fünfzähligen Thioether-Thiolato-Liganden die Fe-CO-Bindung stabilisieren und insbesondere die Löslichkeit der Komplexe erhöhen läßt.

Bei der Umsetzung von $[\text{Fe}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2(\text{CO})_2]^{2-}$ mit Bis(β -bromethyl)sulfid gemäß Gl. 5,



fällt noch während des Zutropfens des Alkylierungsreagens aus der tiefroten Lösung mikrokristallines, kupferfarbenes $[\text{Fe}(\text{dpttd})\text{CO}]$, Strukturvorschlag 1, aus ($\text{dpttd-H}_2 = 2,3,11,12$ -Dibenzo-1,4,7,10,13-pentathiatriadecan). Anhand von IR-Lösungsspektren läßt sich die Reaktion verfolgen. Die zunächst beobachteten ν_{CO} -Absorptionen von $[\text{Fe}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2(\text{CO})_2]^{2-}$ bei 1995 und 1945 cm^{-1} verschwinden nach stöchiometrischer Zugabe des Bis(β -bromethyl)sulfids; stattdessen weist das IR-Spektrum zwei neue ν_{CO} -Absorptionen bei 2010

und 1965 cm^{-1} auf, die dem monoalkylierten Zwischenprodukt $[\text{Fe}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)(\text{SC}_6\text{H}_4\text{-S-C}_2\text{H}_4\text{-S-C}_2\text{H}_4\text{Br})(\text{CO})_2]^-$ zugeordnet werden. Während bei anschließendem Rühren bei RT das in MeOH unlösliche 1 aus der Reaktionslösung auskristallisiert, läßt sich eine Intensitätsabnahme der beiden ν_{CO} -Banden bis zum vollständigen Verschwinden beobachten.

Führt man die Alkylierung in THF durch, kann man aufgrund der Löslichkeit von $[\text{Fe}(\text{dpptd})\text{CO}]$ in THF den Reaktionsverlauf IR-spektroskopisch besser verfolgen, da auch die Entwicklung der ν_{CO} -Absorption von $[\text{Fe}(\text{dpptd})\text{CO}]$ bei 1975 cm^{-1} zu beobachten ist (siehe Abb. 2).

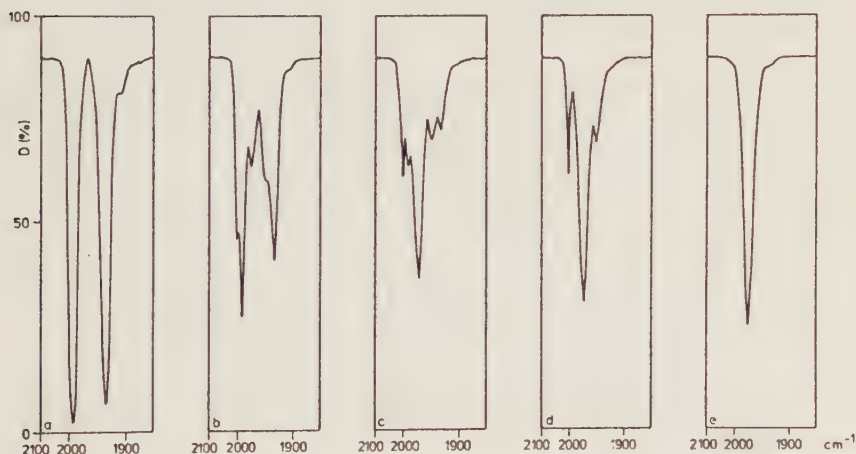


Abb. 2: ν_{CO} -Spektren einer THF-Lösung, a) von $[\text{Fe}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2(\text{CO})_2]^{2-}$, b) nach Zugabe der stöchiometrischen Menge von $\text{S}(\text{C}_2\text{H}_4\text{Br})_2$ zur Lösung a, c) nach 30 min Rühren bei RT, d) nach 90 min Rühren bei RT, e) nach 15 min Erhitzen der Lösung auf 35°C

Das aus der MeOH- bzw. THF-Reaktionslösung auskristallisierte kupferfarbene Produkt weist im KBr-IR-Spektrum, zunächst überraschend, drei nahezu gleichstarke ν_{CO} -Absorptionen bei 1970, 1960 und 1943 cm^{-1} auf. Löst man die Kristalle in THF, CH_2Cl_2 , Aceton oder DMSO, so läßt sich im IR-Lösungsspektrum aber wieder nur noch eine scharfe ν_{CO} -Bande bei 1975 cm^{-1} beobachten. Das Auftreten von drei ν_{CO} -Banden könnte auf einen Kristallgittereffekt zurückzuführen sein; aufgrund der nachfolgend beschriebenen Beobachtungen ist jedoch zu vermuten, daß es eher durch eine Isomerisierung zustande kommt.

Bei der Synthese von $[\text{Fe}(\text{dpttd})\text{CO}]$ in MeOH wird durch Erniedrigung der Reaktionstemperatur auf 15°C bereits eine deutliche Anreicherung der Spezies mit der ν_{CO} -Bande bei 1960 cm^{-1} beobachtet. Weitere Versuche bei 0°C bzw. -10°C führten schließlich zu einem kristallinen, kupferfarbenen Produkt, welches im KBr-IR-Spektrum nur noch eine intensive ν_{CO} -Absorption bei 1960 cm^{-1} aufweist (siehe Abb. 3).

Die ^1H -NMR- und Massenspektren sowie die Elementaranalysen der in MeOH, in THF oder bei verschiedenen Temperaturen synthetisierten Proben von $[\text{Fe}(\text{dpttd})\text{CO}]$ stimmen jeweils überein.

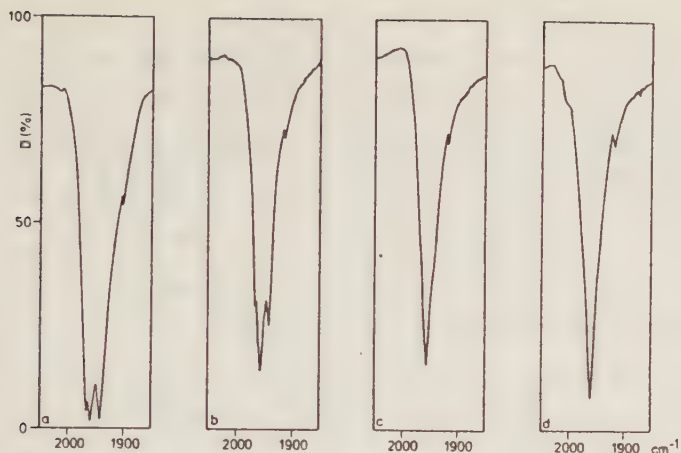
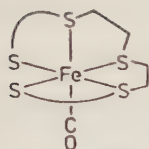


Abb. 3: KBr-IR-Spektrum von $[\text{Fe}(\text{dpttd})\text{CO}]$ bei a) 25°C ,
b) 15°C , c) 0°C , d) -10°C in MeOH dargestellt

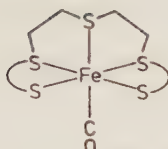
$[\text{Fe}(\text{dpttd})\text{CO}]$ ist gut löslich in DMSO, DMF und Pyridin, mäßig löslich in THF, CH_2Cl_2 und CHCl_3 und unlöslich in Hexan sowie Methanol; eine kryoskopische Molmassenbestimmung in DMSO ergab zwar keine sehr genauen Resultate, zeigte aber eindeutig, daß ein einkerniger Komplex vorliegt. Im ^1H -NMR-Spektrum in $\text{DMSO}-d_6$ erscheinen die Protonensignale der o-substituierten Benzolringe als AA' BB'-System in 2 Signalgruppen bei 6,95 und 7,45 ppm; die C_2H_4 -Protonen liefern ein Spektrum höherer Ordnung mit Signalen zwischen 1,85 und 3,70 ppm. Die Integration ergibt das korrekte Verhältnis von aromatischen zu C_2H_4 -Protonen.

Bei den in verschiedenen Lösungsmitteln aufgenommenen FD-Massenspektren (FD - Felddesorption) ließ sich der Molpeak von $[\text{Fe}(\text{dpttd})\text{CO}]$ bei $m/e = 452$ nicht beobachten. Stattdessen konnte aber stets bei $m/e = 424$ das Signal der entcarbonylierten Spezies $[\text{Fe}(\text{dpttd})]^+$ registriert werden. Die Beobachtung, daß je nach Reaktionsbedingungen für $[\text{Fe}(\text{dpttd})\text{CO}]$ unterschiedliche ν_{CO} -Absorptionen im Festkörper-IR-Spektrum beobachtet werden, die ^1H -NMR- und Massenspektren sowie die Elementaranalysen aber identisch sind, wird durch eine Koordinationsisomerisierung gedeutet. Durch Umorientierung des fünfzähligen Schwefelliganden können verschiedenartige S-Atome in trans-Stellung zum CO-Liganden gelangen und dessen ν_{CO} -Frequenz somit unterschiedlich beeinflussen. Drei mögliche Koordinationsisomere sind in Abb. 4 schematisch dargestellt; es ist allerdings bislang nicht möglich, den einzelnen Isomeren exakt die verschiedenen ν_{CO} -Absorptionen zuzuordnen.

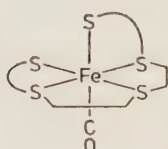
Da in Lösung nur eine ν_{CO} -Absorption beobachtet wird, kann angenommen werden, daß die Isomerisierung leicht erfolgt, der Ligand also fluktuiert. Solche Fluktuationen von Thioether-Liganden wurden bereits für $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{dttdd}]$, dttdd = 3,4,9,10-Dibenzo-2,5,8,11-tetrathiadodecan diskutiert ^{/16/}, für Komplexe mit "einfachen" Dithioether-Liganden, wie z.B. $[\text{W}(\text{CO})_5(\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{SCH}_3)]$, kürzlich ^1H -NMR-spektroskopisch nachgewiesen ^{/17/}.



a)



b)



c)

Abb. 4: Schematische Darstellung möglicher Isomere von $[\text{Fe}(\text{dpttd})\text{CO}]$ mit einem a) Alkyl-Aryl-Thioether-S-Atom, b) Alkyl-Thioether-S-Atom, c) Thiolato-S-Atom trans-ständig zur CO-Gruppe

Die Bildung des Produktes mit nur einer ν_{CO} -Absorption wird dann durch das Einfrieren der Fluktuation bewirkt. Durch die cis-Konfiguration der Ausgangsverbindung $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]^{2-}$ ist die Anordnung der S-Atome vorgegeben; sie bleibt auch bei der anschließenden verbrückenden Alkylierung erhalten, so daß sich ausschließlich nur eine Spezies bildet.

Bemerkenswert ist die thermische Stabilität von $[\text{Fe}(\text{dpttd})\text{CO}]$ verglichen mit anderen $\text{Fe}(\text{CO})(\text{Schwefelligand})$ -Komplexen. So können Lösungen des Komplexes in DMSO längere Zeit auf 100°C erhitzt werden, ohne daß eine CO-Abspaltung auftritt. Stets tritt jedoch - auch schon bei RT - die Isomerisierung unter Bildung der drei Isomeren mit verschiedenen ν_{CO} -Banden ein. Wird z.B. eine Probe des reinen Isomeren von $[\text{Fe}(\text{dpttd})\text{CO}]$, das im KBr-IR-Spektrum nur eine ν_{CO} -Bande bei 1960 cm^{-1} auf-

weist, in einem der obengenannten Lösungsmittel gelöst, so zeigt das IR-Lösungsspektrum ebenfalls nur eine ν_{CO} -Bande, allerdings bei 1975 cm^{-1} . Nach Auskristallisation bzw. Ausfällen wird im KBr-IR-Spektrum wieder das Isomerengemisch von $[\text{Fe}(\text{dpttd})\text{CO}]$ mit den drei charakteristischen ν_{CO} -Absorptionen bei 1970 , 1960 und 1945 cm^{-1} beobachtet.

Aufgrund dieser Beobachtung und der schnelleren Synthese des Isomerengemisches wurde bei den weiteren Umsetzungen ausschließlich dieses Isomerengemisch eingesetzt.

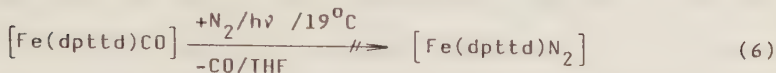
2.2.1. Versuche zur Synthese von $[\text{Fe}(\text{dpttd})\text{N}_2]$

Nimmt man die Lage der ν_{CO} -Absorptionen als qualitativen Maßstab für die Elektronendichte am Metallzentrum, so zeigt ein Vergleich von $[\text{Fe}(\text{dpttd})\text{CO}]$ (ν_{CO} in THF 1975 cm^{-1}) mit $[\text{Fe}(\text{dttd})(\text{PMe}_3)\text{CO}]$ (ν_{CO} in THF 1962 cm^{-1}), daß durch die Einführung eines weiteren S-Atoms die annähernd gleiche Elektronendichte wie bei $[\text{Fe}(\text{dttd})(\text{PMe}_3)\text{CO}]$ am Fe-Zentrum erzeugt wird bzw. daß Thioether vergleichbare Ligandeneigenschaften wie Phosphine aufweisen.

Da erfahrungsgemäß für eine N_2 -Koordination eine relativ hohe Elektronendichte am Metallzentrum erforderlich ist und diese bei einer Vielzahl von Distickstoff-Komplexen durch Phosphine als Koliganden erzeugt wird, lag es nahe, auch das $[\text{Fe}(\text{dpttd})]$ -Fragment im Hinblick auf die Koordination von N_2 zu untersuchen.

Zunächst wurde versucht, die in vielen Fällen erfolgreiche

photochemische Substitution von CO durch N₂ ^{/18/} durchzuführen. Bei der Reaktion nach Gl. 6



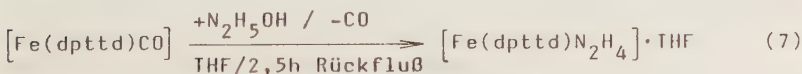
wurde jedoch nur eine partielle Entcarbonylierung bei gleichzeitiger photochemischer Zersetzung des fünfzähligen S-Liganden erzielt.

Nach Abziehen der flüchtigen Bestandteile konnte im pulvrigen, schwarzen Rückstand elementaranalytisch kein Stickstoff nachgewiesen werden.

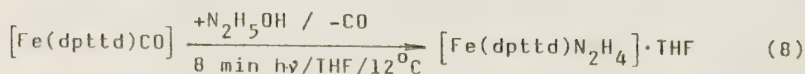
2.2.2. Synthese von $[\text{Fe}(\text{dpttd})\text{N}_2\text{H}_4] \cdot \text{THF}$

Als zweiter Weg, um zu einem N₂-Komplex zu gelangen, wurde die ebenfalls in anderen Fällen erfolgreiche Synthese eines N₂H₄-Komplexes und dessen anschließende Oxidation versucht ^{/19/}. Schwefelkoordinierte Fe-N₂H₄-Komplexe sind bislang nur selten erhalten worden; ein Beispiel ist $[\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4]_2[\mu\text{-N}_2\text{H}_4(\text{Fe}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2)_2]$, dessen Oxidation aber nur stickstofffreie Produkte ergibt ^{/20/}. Bei den hier beschriebenen Versuchen ließen sich zwar auch verschiedene N₂H₄-Komplexe darstellen; ihre Oxidation führte jedoch ebenfalls nur zu stickstofffreien Verbindungen..

Erhitzt man eine rote Lösung von $[\text{Fe}(\text{dpttd})\text{CO}]$ in THF mit einem 3-fachem Überschuß Hydrazinhydrat nach Gl. 7,



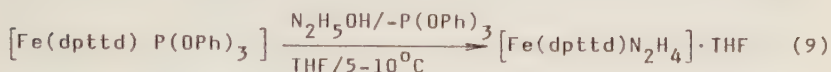
so lassen sich IR-spektroskopisch ein langsames Verschwinden der ν_{CO} -Bande bei 1975 cm^{-1} , eine leichte Trübung sowie eine Braunfärbung der Lösung beobachten. Nach Zentrifugation und Kühlung der Lösung auf -24°C fallen in geringer Ausbeute hellgrüne Kristalle aus, deren KBr-IR-Spektrum intensive ν_{NH} -Banden bei 3300 und 3280 cm^{-1} sowie eine δ_{NH_2} -Absorption bei 1600 cm^{-1} aufweist. Die aus verschiedenen Ansätzen gemäß Gl. 7 erhaltenen grünen Kristalle zeigten im KBr-IR-Spektrum in unterschiedlicher Intensität auch eine Absorption bei 1995 cm^{-1} . Die Herkunft dieser Bande ist bisher ungeklärt. Die elementaranalytischen Daten dieser Kristalle deuten auf die Bildung von $[\text{Fe}(\text{dpttd})\text{N}_2\text{H}_4] \cdot \text{THF}$ hin. Im FD-Massenspektrum erscheint das $[\text{Fe}(\text{dpttd})]^+$ -Signal bei $m/e = 424$, daneben wird bei $m/e = 456$ ein äußerst schwaches Signal des $[\text{Fe}(\text{dpttd})\text{N}_2\text{H}_4]^+$ -Ions beobachtet. Da die Substanz sehr schwer löslich ist, war die Aufnahme eines ^1H -NMR-Spektrums zur weiteren Charakterisierung der hellgrünen Kristalle nicht möglich; die Schwerlöslichkeit verhinderte ebenso auch eine weitere Reinigung der Substanz durch Umkristallisation bzw. Chromatographie. Bestrahlt man kurzzeitig eine THF-Lösung von $[\text{Fe}(\text{dpttd})\text{CO}]$ in Gegenwart von $\text{N}_2\text{H}_5\text{OH}$ unter N_2 -Durchleitung gemäß Gl. 8,



so scheiden sich an der Wandung des Bestrahlungsgefäßes ebenfalls grüne Kristalle ab, bei mehreren Ansätzen allerdings mit sehr verschiedenen Ausbeuten; sie erweisen sich IR-spektrosko-

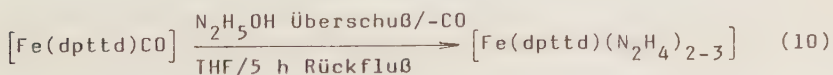
pisch und elementaranalytisch als identisch mit den thermisch dargestellten Produkten.

Die gleiche Verbindung erhält man in reiner Form, in wesentlich besserer Ausbeute und unter schonenderen Bedingungen, wenn man den in Kapitel 2.2.7. beschriebenen Phosphit-Komplex $[\text{Fe}(\text{dpttd}) \text{P}(\text{OPh})_3]$ gemäß Gl. 9,



in THF bei $5^\circ-10^\circ\text{C}$ mit $\text{N}_2\text{H}_5\text{OH}$ rührt; während 1,5 h fallen feinste grüne Kristalle aus. Das KBr-IR-Spektrum der Verbindung stimmt mit den thermisch und photolytisch dargestellten Produkten praktisch überein. Bemerkenswert ist, daß im IR-Spektrum die bislang ungeklärte Bande bei 1995 cm^{-1} nur noch als kleiner Buckel erscheint. Dies könnte darauf hindeuten, daß bei der Synthese unter drastischeren Bedingungen (ΔT bzw. $h\nu$) der gebildete Hydrazinkomplex teilweise unter Bildung eines Distickstoff-Komplexes zerfällt, so daß die Bande bei 1995 cm^{-1} eine ν_{NN} -Absorption darstellt.

Wird $[\text{Fe}(\text{dpttd})\text{CO}]$ nach Gl. 10 mit einem 150-fachem Hydrazin-überschuß zum Sieden erhitzt, so nimmt die Reaktion einen anderen Verlauf als bei Gl. 7:



Aus der Reaktionslösung fällt ein schwerlösliches graues Pulver aus, das elementaranalytisch hohe N-Werte bis zu 17 % aufweist. Im KBr-IR-Spektrum erscheinen breite, intensive

ν_{NH} -Banden zwischen 3320 und 3100 cm^{-1} ; des weiteren tritt neben den typischen dpttd-Absorptionen eine intensive δ_{NH_2} -Bande bei 1600 cm^{-1} auf. Die Elementaranalysen lassen sich am ehesten mit einer Verbindung der Formel $[\text{Fe}(\text{dpttd})(\text{N}_2\text{H}_4)_{2-3}]$ vereinbaren. Vermutlich werden unter den drastischen Reaktionsbedingungen zusätzlich zur CO-Substitution jeweils 1 oder 2 Thioether-Fe-Bindungen durch Hydrazin unter Bildung von Fe- N_2H_4 -Einheiten gespalten.

2.2.3. Oxidationsversuche an $[\text{Fe}(\text{dpttd})\text{N}_2\text{H}_4] \cdot \text{THF}$

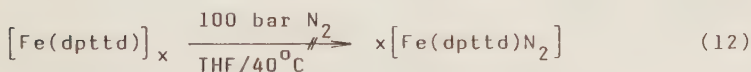
Wenn auch die Hydrazinkomplexe sich bislang einer umfassenden Charakterisierung entzogen haben, wurden mit ihnen dennoch Oxidationsversuche durchgeführt. Hierbei konnten jedoch immer nur Substanzen isoliert werden, die elementaranalytisch keinen Stickstoff mehr aufweisen. Die Oxidationsversuche wurden allerdings auch dadurch behindert, daß kein Lösungsmittel für die grünen Kristalle bzw. das graue Pulver gefunden wurde, um homogene Reaktionen durchzuführen. Z. B. lösen sich die grünen Kristalle nur spurenweise in THF; oxidiert man diese Lösungen mit $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Cu}^{2+}$ oder durch Einleiten von Luft, so fällt ein braunes Pulver aus, das elementaranalytisch und IR-spektroskopisch als $[\text{Fe}(\text{dpttd})]_x$ identifiziert wurde.

Suspendiert man die grünen Kristalle in MeOH, wandeln sie sich innerhalb von ca. 20 min in ein ebenfalls schwerlösliches, braunes Pulver um, das gleichfalls als $[\text{Fe}(\text{dpttd})]_x$ charakterisiert wurde.

Daß bei allen diesen Reaktionen das dpptd-Ligandensystem intakt bleibt, läßt sich durch die Reaktion mit CO nachweisen. Wird $[\text{Fe}(\text{dpptd})]_x$ in THF suspendiert und 3 - 4 min bei 40°C unter CO-Atmosphäre gerührt,



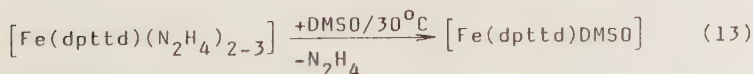
so entsteht eine rote Lösung, die im IR-Spektrum eine ν_{CO} -Absorption bei 1975 cm^{-1} aufweist. Die Aufarbeitung der Lösung liefert das Isomerengemisch von $[\text{Fe}(\text{dpptd})\text{CO}]$. Diese überraschend schnelle Reaktion war der Anlaß, gemäß Gl. 12, eine analoge Reaktion unter hohen



N_2 -Druck durchzuführen. Die Spaltung von $[\text{Fe}(\text{dpptd})]_x$ durch Distickstoff war jedoch nicht möglich; es konnte nur die Ausgangssubstanz zurückerhalten werden.

2.2.4. Synthese und Reaktionen von $[\text{Fe}(\text{dpptd})\text{DMSO}]$ und $[\text{Fe}(\text{dpptd})\text{DMF}]$

Bei Versuchen, die Hydrazin-Komplexe $[\text{Fe}(\text{dpptd})\text{N}_2\text{H}_4] \cdot \text{THF}$ bzw. $[\text{Fe}(\text{dpptd})(\text{N}_2\text{H}_4)_{2-3}]$ in DMSO zu lösen, tritt gemäß Gl. 13 die Reaktion zu $[\text{Fe}(\text{dpptd})\text{DMSO}]$ ein.



Dazu wurde unter Erwärmung der Hydrazin-Komplexe in DMSO gelöst. Läßt man die tiefgrüne Lösung anschließend 1 d bei RT stehen, so kristallisiert in kleinen hellgrünen Kristallnadeln analysenreines $[\text{Fe}(\text{dpttd})\text{DMSO}]$ aus. Das KBr-IR-Spektrum der grünen Kristalle zeigt außer den typischen Absorptionen des dpttd-Liganden eine intensive ν_{SO} -Bande bei 1070 cm^{-1} , die darauf hindeutet, daß der DMSO-Ligand über das S-Atom ans Fe-Zentrum koordiniert ist ^{/21/}. Aufgrund der Schwerlöslichkeit der Verbindung war die Aufnahme von ^1H -NMR- sowie FD-Massenspektren nicht möglich. Im EI-Massenspektrum wird hingegen das Molekülion bei $m/e = 503$ beobachtet. Wird der DMSO-Komplex in heißem DMF gerührt, so erhält man eine gelbgrüne Lösung.



Nach Abziehen der flüchtigen Bestandteile läßt sich eine braungrüne Substanz isolieren, die als $[\text{Fe}(\text{dpttd})\text{DMF}]$ charakterisiert wurde. Im KBr-IR-Spektrum wird die ν_{CO} -Bande des DMF-Liganden bei 1670 cm^{-1} beobachtet. Das FD-Massenspektrum zeigt das Molekülion bei $m/e = 497$.

Da sowohl $[\text{Fe}(\text{dpttd})\text{DMSO}]$ als auch $[\text{Fe}(\text{dpttd})\text{DMF}]$ mit CO rasch zu $[\text{Fe}(\text{dpttd})\text{CO}]$ reagieren, wurde auch eine Substitution des DMSO-Liganden durch N_2 versucht. Bei dem Versuch nach Gl. 15



wurde jedoch keine Reaktion beobachtet.

2.2.5. Reduktions- und Oxidationsversuche an $[\text{Fe}(\text{dpttd})\text{CO}]$

a) Reduktionsversuche

Da die oben beschriebenen Versuche nicht zur Synthese eines N_2 -Komplexes führten, wurde im folgenden versucht, durch Reduktion von $[\text{Fe}(\text{dpttd})\text{CO}]$ einen Hydrid-Komplex darzustellen, um diesen eventuell mit N_2 unter H_2 -Abspaltung zu einem Distickstoff-Komplex umsetzen zu können. In vielen Fällen gelang auf diese Weise die Synthese von N_2 -Komplexen ^{/22/}.

Bei Reduktionsversuchen mit LiAlH_4 , NaBH_4 und $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$ wurde jedoch keine Reaktion beobachtet.

Führt man die Reduktion in siedendem THF mit LiEt_3H durch, so wird ein Verschwinden der ν_{CO} -Bande bei 1975 cm^{-1} und das Auftreten zwei neuer Absorptionen bei 1900 und 1875 cm^{-1} beobachtet, deren Intensitäten sich etwa wie $1 : 3$ verhalten. Das Reduktionsprodukt ist jedoch so labil, daß es bislang nicht charakterisiert werden konnte. Die Charakterisierung scheiterte nicht zuletzt daran, daß keine Festsubstanzen isoliert werden konnten. So erhält man nach Abkondensieren des THF nur viskose Produkte, die nach anschließendem Auflösen nicht mehr die Banden bei 1900 und 1875 cm^{-1} , sondern eine Bande bei 1975 cm^{-1} im IR-Lösungsspektren aufweisen. Dies deutet auf die Rückbildung von $[\text{Fe}(\text{dpttd})\text{CO}]$ hin. Bei Fällungsversuchen mit NMe_4Cl , NBu_4J , AsPh_4Cl usw. konnten keine Salze erhalten werden.

Bei der Umsetzung von $[\text{Fe}(\text{dpttd})\text{CO}]$ mit Na in flüssigem NH_3 , erhält man nach Abdampfen von NH_3 einen schwarzbraunen Rück-

stand, der im KBr-IR-Spektrum breite Absorptionen im Bereich von 1920 - 1750 cm^{-1} aufweist. Wird die Substanz jedoch in Diglyme gelöst, so erhält man eine grünbraune, oxidations-empfindliche Lösung, die - analog der LiBEt_3H -Reduktion - scharfe Absorptionen bei 1900 und 1875 cm^{-1} aufweist. Auch hier ließ sich das Reaktionsprodukt bislang nicht identifizieren.

Aufgrund verschiedener Beobachtungen ist jedoch zu vermuten, daß es sich bei dem Produkt um einen Hydrido-Carbonyl-Komplex, z. B. $[\text{Fe}(\text{dpttd})\text{H}(\text{CO})]^-$, handeln könnte. So wurde z. B. bei einigen Aufarbeitungsversuchen wieder die Ausgangssubstanz $[\text{Fe}(\text{dpttd})\text{CO}]$ gefunden, was darauf hindeutet, daß die Substanz noch einen CO-Liganden enthält.

Bei einem H/D-Austausch in Diglyme mit D_2O konnte ein Verschwinden der Absorption bei 1900 cm^{-1} beobachtet werden. Die Bande bei 1875 cm^{-1} veränderte ihre Intensität dabei nicht. In einem Blindversuch mit H_2O wurde im IR-Lösungsspektrum keine Veränderung beobachtet. Diese Beobachtungen weisen darauf hin, daß die Bande bei 1870 cm^{-1} eine ν_{CO} -Absorption und die Bande bei 1900 cm^{-1} eine ν_{FeH} -Absorption darstellt.

b) Oxidationsversuche

Weiterhin wurde versucht, den CO-Liganden auf oxidativem Weg zu eliminieren, z. B. durch Oxidation von $[\text{Fe}(\text{dpttd})\text{CO}]$ zu einem CO-freien Fe(III) -Komplex, um diesen dann unter reduzierenden Bedingungen anschließend mit N_2 , N_2H_4 oder NH_3 umzusetzen. $[\text{Fe}(\text{dpttd})\text{CO}]$ erwies sich dabei als stabil gegenüber Luft- O_2 . Mit H_2O_2 , I_2 , Br_2 sowie N-Brom-succinimid

wurde zwar eine Entcarbonylierung und Oxidation zu Fe^{3+} beobachtet, jedoch deuten Massen- wie IR-Spektren der erhaltenen Produkte auf eine Zerstörung des fünfzähligen S-Liganden hin.

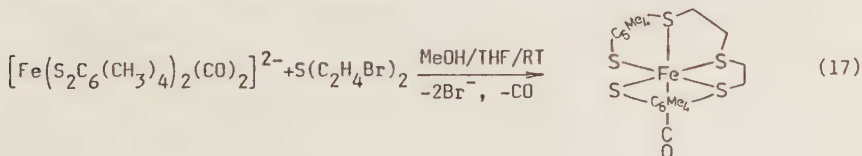
Auch die Reaktion nach Gl. 16, die durch Alkylierung



von $[\text{Fe}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]^-$ direkt zu $[\text{Fe}(\text{dpttd})\text{Br}]$ führen sollte, gelang nicht. In diesem Zusammenhang wird darauf hingewiesen, daß auch die Alkylierung am $\text{Fe}(\text{II})$ -Komplex $[\text{Fe}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]^{2-}$ nicht gelingt. Nur bei Einsatz des Dicarbonylkomplexes $[\text{Fe}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2(\text{CO})_2]^{2-}$ wird eine Alkylierung unter Bildung des dpttd-Liganden erzielt.

2.3. Synthese von $[\text{Fe}(\text{Me}_8\text{-dpttd})\text{CO}]$

Da die in Kapitel 2.2.2. beschriebenen Hydrazin-Komplexe so schwerlöslich waren, daß sie sich weiteren gezielten Experimenten entzogen, wurde nach Gl. 17 das methylsubstituierte Analoge von $[\text{Fe}(\text{dpttd})\text{CO}]$, das 2,3,11,12-Bis(tetramethylbenzo)-1,4,7,10,13-pentathiatridecanato-carbonyl-eisen(II), $[\text{Fe}(\text{Me}_8\text{-dpttd})\text{CO}]$, dargestellt, von dem bessere Löslichkeitseigenschaften erwartet wurden.



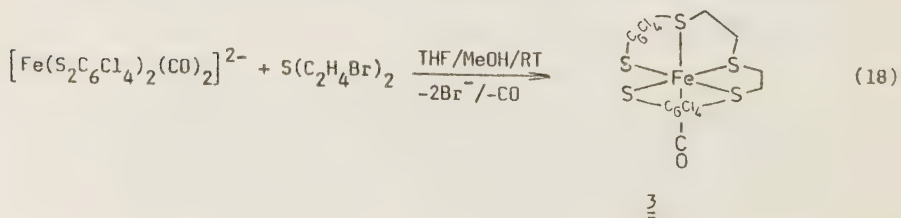
Das rotbraune, mikrokristalline $[\text{Fe}(\text{Me}_8\text{-dpttd})\text{CO}]$, Strukturvorschlag 2, erwies sich jedoch als noch schwerer löslich als $[\text{Fe}(\text{dpttd})\text{CO}]$, so daß keine weiteren Umsetzungen damit durchgeführt wurden.

Es weist im KBr-IR-Spektrum eine intensive ν_{CO} -Bande bei 1960 cm^{-1} auf. Eine Isomerisierung wie bei $[\text{Fe}(\text{dpttd})\text{CO}]$ wird überraschenderweise nicht beobachtet; eventuell wird die Umlagerung des S-Liganden durch die Methylsubstituenten erschwert. Die Schwerlöslichkeit der Verbindung verhinderte die Aufnahme eines ^1H -NMR-Spektrums; ebenso war es bislang nicht möglich, ein FD-Massenspektrum zu erhalten.

2.4. Synthese von $[\text{Fe}(\text{Cl}_8\text{-dpttd})\text{CO}]$

Die Methylsubstitution in den Benzolkernen des dpttd-Liganden von $[\text{Fe}(\text{dpttd})\text{CO}]$ führt zu keinen besseren Löslichkeitseigenschaften.

Um zu prüfen, ob sich eventuell durch Halogensubstituenten in den Benzolkernen die Löslichkeit solcher Komplexe günstig beeinflussen läßt, wurde deshalb gemäß Gl. 18

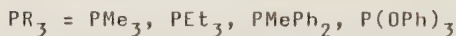


auch das chloresubstituierte Analoge von $[\text{Fe}(\text{dpttd})\text{CO}]$, $[\text{Fe}(\text{Cl}_8\text{-dpttd})\text{CO}]$, 2,3,11,12-Di(tetrachlorbenzo)-1,4,7,10,13-pentathiatridecanato-carbonyl-eisen(II), dargestellt. Es erweist sich jedoch auch nicht besser löslich als $[\text{Fe}(\text{dpttd})\text{CO}]$, so daß keine weiteren Reaktionen damit durchgeführt wurden. Das mikrokristalline, ockerfarbene $[\text{Fe}(\text{Cl}_8\text{-dpttd})\text{CO}]$, Strukturvorschlag 3, weist im KBr-IR-Spektrum eine ν_{CO} -Bande bei 1965 cm^{-1} auf, im EI-Massenspektrum wird das isotoopenverbreiterte Signal der entcarbonylierten Spezies $[\text{Fe}(\text{Cl}_8\text{-dpttd})]^+$ bei $m/e = 696 - 704$ beobachtet.

Vergleicht man die KBr-IR-Spektren von $[\text{Fe}(\text{dpttd})\text{CO}]$, $[\text{Fe}(\text{Me}_8\text{-dpttd})\text{CO}]$ und $[\text{Fe}(\text{Cl}_8\text{-dpttd})\text{CO}]$ miteinander, so fällt auf, daß sich die Lage der ν_{CO} -Absorption praktisch nicht ändert. Dies bedeutet, daß durch (+I)- bzw. (-I)-Substituenten am Benzolkern die Elektronendichte am Fe-Zentrum nicht nennenswert variiert werden kann und man bei zukünftigen Synthesepilanungen die Substituenteneffekte - in Bezug auf die Elektronendichte am Metallzentrum - in erster Näherung vernachlässigen kann.

Weiterhin tritt bei $[\text{Fe}(\text{Me}_8\text{-dpttd})\text{CO}]$ und $[\text{Fe}(\text{Cl}_8\text{-dpttd})\text{CO}]$ im KBr-IR-Spektrum keine Aufspaltung der ν_{CO} -Absorption auf, was darauf hindeutet, daß durch die Substituenten eine Isomerisierung des Komplexes erschwert wird.

2.5. Synthesen von $[\text{Fe}(\text{dpttd})\text{PR}_3]$,



Zur weiteren Untersuchung der Reaktivität des $[\text{Fe}(\text{dpttd})]$ -Zentrums wurde $[\text{Fe}(\text{dpttd})\text{CO}]$ auch mit verschiedenen Phosphinen umgesetzt. Von den entsprechenden Phosphin-Komplexen wurden bessere Löslichkeitseigenschaften und leichtere Substitutionsreaktionen erwartet.

Erhitzt man eine THF-Lösung von $[\text{Fe}(\text{dpttd})\text{CO}]$ mit einem geringen Überschuß PMe_3 90 min unter Rückfluß gemäß Gl. 19,



so fällt bei Abkühlung der Reaktionslösung mikrokristallines, rotbraunes $[\text{Fe}(\text{dpttd})\text{PMe}_3]$ aus.

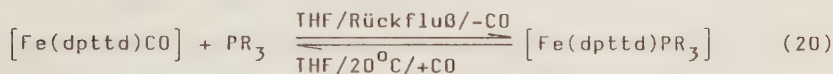
Im ^1H -NMR-Spektrum in CD_2Cl_2 erscheinen die Methylprotonen als Dublett ($J = 8\text{Hz}$) bei 1,1 ppm. Die Signale der C_2H_4 -Protonen liegen als Multiplett zwischen 1,7 und 3,2 ppm. Bei 6,8 und 7,3 ppm erscheinen, aufgespalten in 2 Gruppen, die Resonanzsignale der aromatischen Protonen. Das FD-Massenspektrum weist nur das Signal von $[\text{Fe}(\text{dpttd})]^+$ bei $m/e = 424$ auf; das Molekülion wird nicht beobachtet.

Eine analoge Umsetzung mit PPh_3 gelingt nicht. Selbst nach 15-stündigem Erhitzen der Reaktionslösung zum Sieden läßt sich im Lösungs-IR-Spektrum noch die ν_{CO} -Bande von $[\text{Fe}(\text{dpttd})\text{CO}]$, - allerdings in geringerer Intensität als zu Beginn - beobachten. Die Aufarbeitung liefert neben dem Ausgangsprodukt nur

Zersetzungsprodukte, aber keinen PPh_3 -Komplex.

Auch in einer PPh_3 -Schmelze bei 110°C wird keine CO-Substitution in $[\text{Fe}(\text{dpttd})\text{CO}]$ beobachtet.

Vermutlich wird die Bildung des PPh_3 -Komplexes aus sterischen Gründen verhindert ^{/23/}, denn die Umsetzungen von $[\text{Fe}(\text{dpttd})\text{CO}]$ mit PEt_3 , PMePh_2 und P(OPh)_3 gemäß Gl. 20 führten zu den entsprechenden Phosphin- bzw. Phosphit-Komplexen.

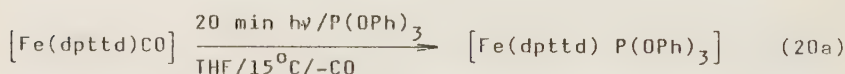


Während die Reaktion nach Gl. 20 reversibel ist - die Komplexe reagieren mit CO rasch unter Bildung von $[\text{Fe}(\text{dpttd})\text{CO}]$ - ist die analoge Reaktion von $[\text{Fe}(\text{dpttd})\text{PMe}_3]$ mit CO nicht möglich. Obwohl $[\text{Fe}(\text{dpttd})\text{PEt}_3]$, $[\text{Fe}(\text{dpttd})\text{PMePh}_2]$ und $[\text{Fe}(\text{dpttd})\text{P(OPh)}_3]$ nicht analysenrein erhalten werden konnten, ließ sich die Bildung der Verbindungen durch ^1H -NMR-, Massen- und IR-Spektren sicherstellen.

$[\text{Fe}(\text{dpttd})\text{PEt}_3]$ wird als braungrünes Pulver erhalten. Im ^1H -NMR-Spektrum, in CD_2Cl_2 , erscheinen die aromatischen Protonen in zwei Signalgruppen bei 6,8 und 7,3 ppm. Die Signale der Methylen- und Methylprotonen liegen zwischen 1 und 3,2 ppm wobei eine genaue Zuordnung nicht möglich ist. Die Integration liefert aber das richtige Intensitätsverhältnis von aromatischen zu aliphatischen Protonen. Das FD-Massenspektrum in CH_2Cl_2 zeigt als einziges Signal das Molekülion $[\text{Fe}(\text{dpttd})\text{PEt}_3]^+$ bei $m/e = 542$.

$[\text{Fe}(\text{dpttd})\text{PMePh}_2]$, das als grünes Pulver erhalten wird, liefert im ^1H -NMR-Spektrum in CD_2Cl_2 zwischen 6,7 und 7,6 ppm die sich überlagernden Signale der aromatischen Protonen; die Signale der C_2H_4 -Brücken werden zwischen 1,8 und 3,3 ppm beobachtet. Die CH_3 -Protonen zeigen ein Dublett ($J = 8\text{Hz}$) bei 2,05 ppm. Das FD-Massenspektrum, in CH_2Cl_2 , weist das Molekülion von $[\text{Fe}(\text{dpttd})\text{PMePh}_2]$ bei $m/e = 624$ auf.

$[\text{Fe}(\text{dpttd})\text{P}(\text{OPh})_3]$ das sich nach Gl. 20 auch thermisch - allerdings stark verunreinigt - darstellen läßt, läßt sich bequemer gemäß Gl. 20a durch Bestrahlung von $[\text{Fe}(\text{dpttd})\text{CO}]$ in THF unter N_2 -Durchleitung in Gegenwart von $\text{P}(\text{OPh})_3$ synthetisieren.



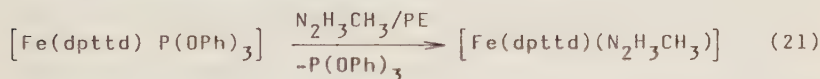
Nach Aufarbeitung der tiefroten Lösung wird $[\text{Fe}(\text{dpttd})\text{P}(\text{OPh})_3]$ als braunes Pulver erhalten. Die ^1H -NMR-Signale der aromatischen Protonen überlagern sich und erscheinen zwischen 6,8 und 7,8 ppm; die C_2H_4 -Signale liegen zwischen 1,8 und 3,4 ppm.

2.6. Synthese und Eigenschaften von $[\text{Fe}(\text{dpttd})\text{N}_2\text{H}_3\text{CH}_3]$

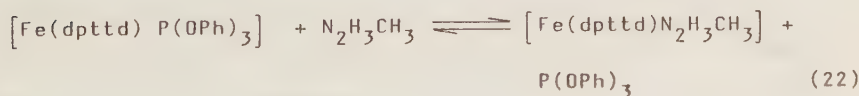
Von den dargestellten PR_3 -Komplexen erwies sich der Phosphit-Komplex als geeignete Ausgangsverbindung für weitere Untersuchungen. So wurde damit $[\text{Fe}(\text{dpttd})\text{N}_2\text{H}_4] \cdot \text{THF}$ - durch Umsetzung von $[\text{Fe}(\text{dpttd})\text{P}(\text{OPh})_3]$ in THF bei 5°C mit $\text{N}_2\text{H}_5\text{OH}$ (siehe Kapitel 2.2.2.) - leicht zugänglich.

Auf der Suche nach weiteren Verbindungen, die als potentielle Vorstufen für Distickstoff-Komplexe dienen sollten, wurde sowohl die Umsetzung von $[\text{Fe}(\text{dpttd})\text{CO}]$ als auch $[\text{Fe}(\text{dpttd})$

$\text{P}(\text{OPh})_3]$ mit Methylhydrazin in siedendem THF zu $[\text{Fe}(\text{dpttd})\text{N}_2\text{H}_3\text{CH}_3]$ versucht. In beiden Fällen wurde jedoch keine Reaktion beobachtet. $[\text{Fe}(\text{dpttd})\text{N}_2\text{H}_3\text{CH}_3]$ konnte dann jedoch in einer überraschend einfachen Reaktion gemäß Gl. 21 synthetisiert werden:



Rührt man $[\text{Fe}(\text{dpttd}) \text{P}(\text{OPh})_3]$ in Methylhydrazin bei RT, so ist praktisch außer einer schwachen Rotfärbung des Methylhydrazins keine Reaktion zu beobachten; auch nach Erwärmen auf ca. 45°C liegt der rotbraune Phosphit-Komplex immer noch ungelöst in $\text{N}_2\text{H}_3\text{CH}_3$ vor. Versetzt man diese Suspension jedoch mit Petrolether, PE, um gemäß Gl. 22 im Gleichgewicht befindliches $\text{P}(\text{OPh})_3$



aus der Methylhydrazin-Phase zu entfernen, so erhält man durch kräftiges Rühren bei RT schon nach wenigen Minuten eine klare, tiefrote Methylhydrazin-Phase, die mit der farblosen Petrolether-Phase überschichtet ist. Abdekantieren des Petrolethers und erneute Zugabe von frischem Petrolether ergeben schließlich eine Methylhydrazin-Lösung, aus der sich bei 50°C durch langsame Zugabe von MeOH gelbe Kristalle von $[\text{Fe}(\text{dpttd})\text{N}_2\text{H}_3\text{CH}_3]$

ausfällen lassen.

$[\text{Fe}(\text{dpttd})\text{N}_2\text{H}_3\text{CH}_3]$ ist praktisch unlöslich in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln. Bei Versuchen, es z. B. in MeOH, THF oder Et_2O zu lösen, wandeln sich die gelben Kristalle binnen weniger Minuten in ein braunes Pulver um. Es weist elementaranalytisch keinen Stickstoff auf und stellt wahrscheinlich $[\text{Fe}(\text{dpttd})]_x$ dar. Löslich ist $[\text{Fe}(\text{dpttd})\text{N}_2\text{H}_3\text{CH}_3]$ nur in Methylhydrazin; es ließ sich deshalb nur IR- und massenspektroskopisch sowie elementaranalytisch charakterisieren.

Im KBr-IR-Spektrum werden drei ν_{NH} -Banden bei 3260, 3180 und 3130 cm^{-1} sowie eine δ_{NH} -Absorption bei 1590 cm^{-1} beobachtet. Das Molekülion von $[\text{Fe}(\text{dpttd})\text{N}_2\text{H}_3\text{CH}_3]$ läßt sich auch im FD-Massenspektrum nicht beobachten; 15-Masseneinheiten tiefer bei $m/e = 455$ erscheint jedoch ein Signal, das der entmethylierten Spezies $[\text{Fe}(\text{dpttd})\text{N}_2\text{H}_3]^+$ zugeordnet werden kann. Bei $m/e = 424$ erscheint das für $[\text{Fe}(\text{dpttd})]$ -Komplexe typische $[\text{Fe}(\text{dpttd})]^+$ -Fragmention.

Methylhydrazin-Lösungen von $[\text{Fe}(\text{dpttd})\text{N}_2\text{H}_3\text{CH}_3]$ weisen beim Erwärmen von 0°C auf 45°C einen reversiblen Farbwechsel von orange nach grün auf; sowohl auf der orangen wie aus der grünen Lösung werden beim Versetzen mit MeOH gelbe Kristalle ausgeschieden.

Wenn man die Synthese von $[\text{Fe}(\text{dpttd})\text{N}_2\text{H}_3\text{CH}_3]$ gemäß Gl. 21 bei 20°C durchführt und anschließend bei $5 - 10^\circ\text{C}$ mit MeOH ausfällt, erhält man grüne Kristalle. Sie weisen zwar die praktisch gleichen elementaranalytischen Daten wie die gelben

Kristalle, im KBr-IR-Spektrum jedoch fünf ν_{NH} -Banden bei 3280, 3250, 3200, 3160 und 3100 cm^{-1} sowie eine δ_{NH} -Bande bei 1600 cm^{-1} auf. Wahrscheinlich handelt es sich bei den grünen Kristallen um ein metastabiles Isomeres. Nach Auflösen in Methylhydrazin und Ausfällen mit MeOH bei 50°C erhält man wiederum die gelben Kristalle.

Ebenso wie bei $[\text{Fe}(\text{dpttd})\text{N}_2\text{H}_4] \cdot \text{THF}$ scheiterten auch die Oxidationsversuche an $[\text{Fe}(\text{dpttd})\text{N}_2\text{H}_3\text{CH}_3]$ bereits daran, daß es extrem schwerlöslich ist und sich in keinem geeigneten Lösungsmittel ohne Zersetzung lösen läßt.

Oxidationsversuche in DMSO sowie in Methylhydrazin mit Luft- O_2 oder H_2O_2 ergaben keine Hinweise auf die Bildung von N_2 -Komplexen. Wird $[\text{Fe}(\text{dpttd})\text{N}_2\text{H}_3\text{CH}_3]$ z. B. mit DMSO versetzt, so entsteht kurzfristig eine grünbraune Lösung, aus der sich aber nach ca. 30 - 60 Sekunden ein braungrünes Pulver, vermutlich $[\text{Fe}(\text{dpttd})\text{DMSO}]$, abscheidet.

Da der Methylhydrazin-Komplex sich also schon vor der Zugabe des Oxidationsmittels zersetzte, wurde im folgenden Experiment DMSO mit der stöchiometrischen Menge H_2O_2 (2 mol H_2O_2 /1 mol Komplex) vorgelegt und die entsprechende Menge $[\text{Fe}(\text{dpttd})\text{N}_2\text{H}_3\text{CH}_3]$ in fester Form zugegeben. Aber die Reaktion läuft analog dem ersten Versuch ab; man erhält kurzfristig eine grünbraune Lösung und beobachtet sofort anschließend die Abscheidung eines braungrünen Pulvers, bei dem es sich vermutlich um $[\text{Fe}(\text{dpttd})\text{DMSO}]$ handelt. Tropft man weitere 2 mol H_2O_2 pro 1 mol Methylhydrazin-Komplex zu, so entsteht eine klare, rote Lösung, die weder im IR- noch im Raman-Spektrum eine ν_{NN} -Absorption aufweist. Um zu prüfen, ob die $[\text{Fe}(\text{dpttd})]$ -Einheit noch intakt vorliegt, wurde

CO in die Lösung eingeleitet, dabei wird jedoch keine Reaktion beobachtet. Auch nach Reduktion mit NaBH_4 und anschließender CO-Einleitung findet keine CO-Koordination statt. Dies deutet darauf hin, daß der dpttd-Ligand oxidativ zerstört ist, so daß keine weiteren Untersuchungen zur Klärung des Reaktionsverlaufes durchgeführt wurden.

2.7. Fe-Komplexe mit $\text{tth-H}_2 = 1,4,7\text{-Trithiaheptan}$

Gemäß Gl. 23



wurde versucht durch Umsetzung von zwei- und dreizähligen Liganden mit Fe(II)-Salzen und CO zu dem ebenfalls durch fünf Schwefelatome koordinierten anionischen Monocarbonyl-Komplex $[\text{Fe}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)(\text{tth})\text{CO}]^{2-}$ zu gelangen, mit dem dann vergleichende Reaktionen analog dem $[\text{Fe}(\text{dpttd})]$ -System durchgeführt werden sollten. Die Reaktion nach Gl. 23 gelingt jedoch nicht.

Leitet man CO in die tiefrote methanolische Lösung aus

$\text{C}_6\text{H}_4\text{S}_2\text{Na}_2$, tth-Na_2 und $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ so beobachtet man IR-spektroskopisch die Bildung eines Dicarbonylkomplexes mit ν_{CO} -

Banden bei 2008 und 1955 cm^{-1} . Bei Fällungsversuchen mit

NMe_4Cl in Gegenwart von NaBH_4 /6/ wurde aber nicht $[\text{NMe}_4]_2$

$[\text{Fe}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)(\text{tth}')(\text{CO})_2]$ erhalten. In geringen Ausbeuten

ließen sich braune Kristalle isolieren; ihre ν_{CO} -Absorptionen

im KBr-IR-Spektrum bei 1975 und 1910 cm^{-1} , sowie elementarana-

lytischen Daten weisen auf das bereits bekannte $[\text{NMe}_4]_2 [\text{Fe}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2(\text{CO})_2]$ hin.

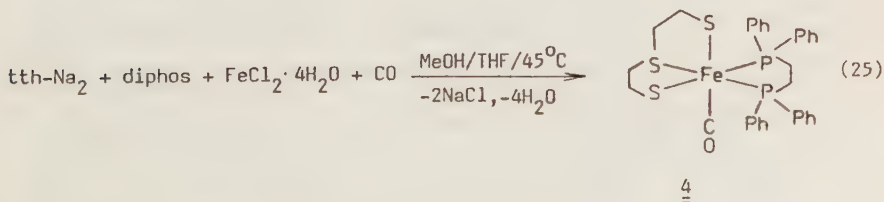
Auch bei Umsetzung des Thioether-Liganden 1,2-Di(phenylthio)ethan, pte, mit tth-Na_2 , $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ und CO nach Gl. 24



konnte nicht der gewünschte Monocarbonyl-Komplex $[\text{Fe}(\text{tth})(\text{pte})\text{CO}]$ erhalten werden.

2.7.1. Synthese von $[\text{Fe}(\text{tth})(\text{diphos})\text{CO}]$

Da die Reaktionen nach Gl. 23 bzw. 24, bei denen als Koligand von tth-Na_2 o-Benzoldithiolat bzw. 1,2-Di(phenylthio)ethan zugesetzt wurde, nicht zu den gewünschten Monocarbonyl-Komplexen führten, wurde im folgenden Experiment, nach Gl. 25, 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan, diphos, als Koligand eingesetzt. Mit diesem Experiment sollte geprüft werden, ob durch Einsatz von zwei- und dreizähligen Liganden überhaupt ein Monocarbonyl-Komplex synthetisiert werden kann.



Wird die grüne, trübe Reaktionslösung aus $tth\text{-Na}_2$, diphos und $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, nach Gl. 25, bei 45°C unter CO gerührt, so färbt sie sich rot. Im IR-Lösungsspektrum läßt sich dabei das Auftreten einer ν_{CO} -Absorption bei 1935 cm^{-1} beobachten. Nach Filtration, Abkondensieren von THF und Digerieren des Rückstandes mit warmen MeOH und Et_2O erhält man als rotes Pulver analysenreines $[\text{Fe}(tth)(\text{diphos})\text{CO}]$, Strukturvorschlag 4. Es weist im KBr-IR-Spektrum eine intensive, scharfe ν_{CO} -Absorption bei 1930 cm^{-1} auf. Im FD-Massenspektrum wird sowohl das Molekülion $[\text{Fe}(tth)(\text{diphos})\text{CO}]^+$ bei $m/e = 634$ als auch die entcarbonylierte Spezies $[\text{Fe}(tth)(\text{diphos})]^+$ bei $m/e = 606$ beobachtet. Das ^1H -NMR-Spektrum in DMSO-d_6 zeigt die Signale der Methylenprotonen zwischen 1,9 und 3,4 ppm; die Phenylprotonen liefern ein breites Signal bei 7,4 ppm.

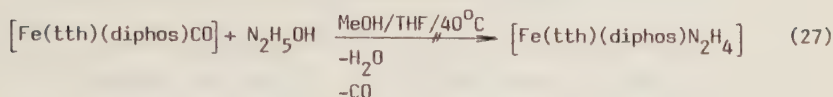
$[\text{Fe}(tth)(\text{diphos})\text{CO}]$ ist in THF, MeOH, Et_2O und CH_2Cl_2 nur mäßig löslich, gut löslich ist es dagegen in DMSO.

In einem orientierenden Versuch nach Gl. 26



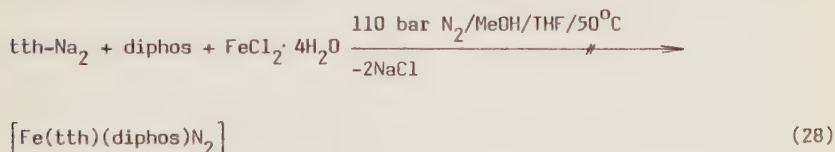
wurde versucht, durch Bestrahlung einer $[\text{Fe}(tth)(\text{diphos})\text{CO}]$ -Lösung unter N_2 -Durchleitung den CO-Liganden durch N_2 zu substituieren. Dies gelang jedoch nicht. Im IR-Lösungsspektrum wurde lediglich eine Verschiebung der ν_{CO} -Absorption von 1930 cm^{-1} nach 1905 cm^{-1} beobachtet. Der Reaktionsverlauf wurde nicht weiter aufgeklärt.

Auch die CO-Substitution durch N_2H_5OH gemäß Gl. 27



gelingt nicht. Es wurde die Ausgangssubstanz zurückerhalten.

Weil sich der CO-Ligand nicht substituieren ließ, wurde im folgenden, nach Gl. 28,



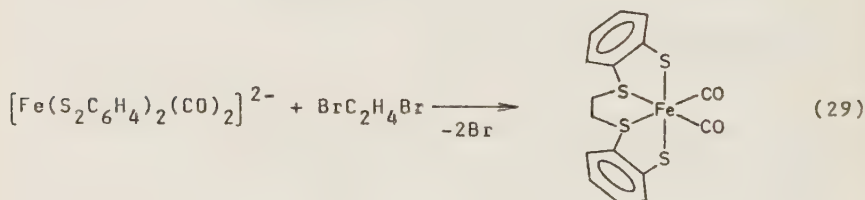
die direkte Umsetzung von $tth-Na_2$, $diphos$ und $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ mit N_2 versucht. Aber selbst nach 3 Stunden unter 110 bar N_2 -Druck konnte keine N_2 -Koordination festgestellt werden.

2.8. Synthese von $dpttd-H_2$

Ein bislang ungelöstes Problem bei der Untersuchung der Reaktivität von Übergangsmetallkomplexen mit mehrzähligen Schwefelliganden war die Synthese der freien Liganden. Thioether-thiol-Verbindungen mit Alkylbrücken zwischen den Schwefelatomen, wie z.B. $tth-H_2$ oder 1,4,7,10-Tetrathiadecan ($ttd-H_2$), können nach erprobten organischen Synthesemethoden - wenigstens im Prinzip - in jeder beliebigen Kettenlänge dargestellt werden ^{/8/}. Demgegenüber bereitet die Synthese von

aromatischen, längerkettigen Thioether-thiol-Verbindungen, in denen ein Teil der Schwefelatome an Benzolkerne gebunden ist, nach klassischen Verfahren erhebliche Schwierigkeiten; z. B. läßt sich 2,3,8,9-Dibenzo-1,4,7,10-tetrathiadecan (dttd-H₂) ausgehend von o-Aminothiophenol nur in einer aufwendigen 5-Stufensynthese in relativ geringen Ausbeuten erhalten /9/.

Im Prinzip wesentlich einfacher kann dieser Ligand durch die Template-Reaktion nach Gl. 29 synthetisiert werden /7/:



Ebenso ist nach Gl. 5 der fünfzählige Ligand dpttd²⁻ zugänglich.

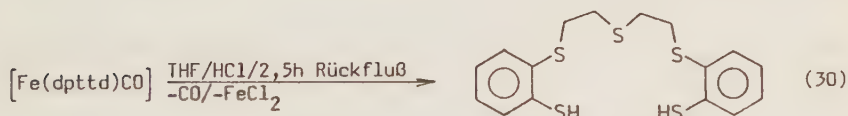
Bisher war es jedoch nicht gelungen, die Liganden aus den Komplexen auch abzuspalten und in freier Form als dttd-H₂ bzw. dpttd-H₂ zu isolieren. Versuche, durch Umsetzung von [Fe(dttd)(CO)₂] mit H₂S oder Na₂S in alkalischem Medium unter verschiedenen - auch drastischen - Reaktionsbedingungen eine Zersetzung zu Eisensulfid und dttd²⁻ bzw. dttd-H₂ zu erzielen, schlugen fehl. Auch gegenüber Säuren schienen solche Komplexe relativ stabil zu sein; z. B. kann man [Fe(dpttd)CO] in kon-

zentrierter Schwefelsäure auflösen und nach einigen Stunden mit H_2O daraus unzersetzt wieder ausfällen.

Freies $dpttd-H_2$ in reiner Form ließ sich bislang nicht - auch nicht auf dem für $dttd-H_2$ eingeschlagenen Weg - erhalten.

Der Zugang zu den freien Liganden ist jedoch unerlässlich, wenn ihre Koordinationseigenschaften gegenüber anderen Metallen untersucht werden sollen, an denen die Template-Synthesen nicht möglich sind. Auch beim Eisen selbst ist die Untersuchung der Eigenschaften freier Koordinationsstellen in Fragmenten wie $Fe(dttd)$ nur möglich, wenn der freie Ligand eingesetzt werden kann.

Wie jetzt im Rahmen dieser Arbeit gefunden wurde, läßt sich der $dpttd$ -Ligand aus $[Fe(dpttd)CO]$ mit verdünnter Salzsäure in THF nach Gl. 30 freisetzen.



Dabei wird eine klare gelbe Lösung erhalten, aus der sich der fünfzählige S-Ligand $dpttd-H_2$ als farblose Festsubstanz in hohen Ausbeuten isolieren läßt.

$dpttd-H_2$ ist in THF, Et_2O und CCl_4 gut, in MeOH und EtOH nur mäßig löslich; die spektroskopischen Daten sind in Tab. 5 zu-

sammengefaßt (vergl. auch Abb. 6a). Während im Felddesorptions (FD)-Massenspektrum nur das Molekölion auftritt, werden im Elektronenstoßionisierungs(EI)-Massenspektrum u. a. die in Tab. 2 angegebenen charakteristischen Fragmentionen beobachtet.

Tab. 2 Massenspektrum (EI) von dpttd-H₂

Ion	m/e
$[\text{HS} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{S} \cdot \text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{S} \cdot \text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{SC}_6\text{H}_4 \cdot \text{SH}]^+$	370
$[\text{HS} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{S} \cdot \text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{S} \cdot \text{C}_2\text{H}_4]^+$	229
$[\text{HS} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{S} \cdot \text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{S}]^+$	201
$[\text{HS} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{S} \cdot \text{C}_2\text{H}_4]^+$	169
$[\text{HS} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{S}]^+$	141
$[\text{C}_6\text{H}_4\text{S}]^+$	109

2.9. Umsetzung von dpttd-H₂ mit FeCl₂·4H₂O

Die Oxidationsversuche an den Hydrazin- bzw. Methylhydrazin-Komplexen hatten nicht zur Isolierung eines N₂-Komplexes geführt. Da erfahrungsgemäß die Synthese bzw. Isolierung von N₂-Komplexen entscheidend von den Ausgangsverbindungen, der Reaktionsführung usw. abhängt, wurde auch der Einsatz von freiem dpttd-Ligand am Fe(II)-Zentrum untersucht.

Wird das Na-Salz von dpttd-H₂ gelöst in THF unter N₂-Durch-

leitung mit $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ zur Reaktion gebracht, so entsteht augenblicklich ein brauner, schwerlöslicher Niederschlag von $[\text{Fe}(\text{dpttd})]_x$, das auch bereits durch Zersetzungsreaktionen der Hydrazin-Komplexe erhalten wurde. Analog diesem reagiert es mit CO rasch zu $[\text{Fe}(\text{dpttd})\text{CO}]$. Eine Reaktion mit N_2 wird auch bei 100 bar N_2 -Druck nicht erzielt.

2.10. Reaktionen von dpttd-H_2 mit Mo(0) - und Mo(II) -Komplexen

Die Isolierung des freien dpttd-H_2 ermöglichte nunmehr auch die Untersuchung seiner Koordinationseigenschaften gegenüber weiteren Übergangsmetallen. Da neben den Fe-S-Zentren auch Mo-S-Zentren als essentielle Bestandteile vieler redox-aktiver Systeme wie z. B. Nitrogenase, Xanthinoxidase usw. gelten, wurde im folgenden die Umsetzung von Mo(0) - und Mo(II) -Komplexen mit dpttd-H_2 untersucht.

2.10.1. Synthese von $[\text{NMe}_4]_2 [\text{Mo}(\text{dpttd}')(\text{CO})_3]$

Wenn das Na-Salz dpttd-Na_2 mit $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$ nach Gl. 31 umgesetzt wird,



erhält man eine klare, gelbgrüne Lösung; ihr IR-Spektrum weist das für Mo(CO)_3 -Komplexe typische ν_{CO} -Muster mit Banden bei 1900 und 1790 cm^{-1} sowie einer Schulter bei 1765 cm^{-1} auf (Abb.5).

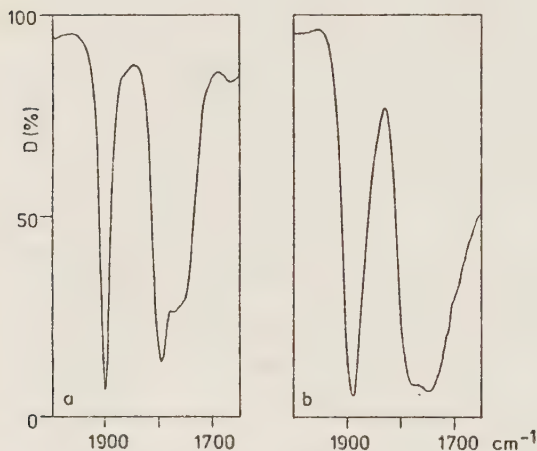


Abb. 5 ν_{CO} -Bereich im

a) IR-Lösungsspektrum (EtOH/THF) von $[\text{Mo(dpttd')(\text{CO})}_3]^{2-}$

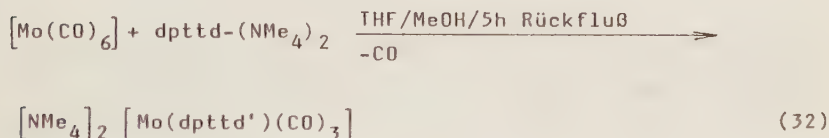
b) KBr-IR-Spektrum von $[\text{NMe}_4]_2[\text{Mo(dpttd')(\text{CO})}_3]$

Wie bei der Umsetzung von $[\text{Mo(CO)}_6]$ mit anderen mehrzähligen S-Liganden ^{/16/} bleibt die CO-Substitution auch hier offensichtlich auf der Mo(CO)_3 -Stufe stehen, so daß der dpttd-nur als dreizähliger dpttd'-Ligand wirkt.

Beim Versetzen der nach Gl. 31 erhaltenen Lösung mit einer

EtOH-Lösung von Ph_4AsCl fällt sofort ein pulvriger, gelber Niederschlag mit ν_{CO} -Banden bei 1890, 1780 und 1755 cm^{-1} aus. Die Substanz erwies sich jedoch nicht als analysenrein; eine weitere Reinigung durch Umkristallisation war aufgrund ihrer Schwerlöslichkeit nicht möglich.

Bei der Umsetzung von $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$ mit dem NMe_4^+ -Salz dpttd- $(\text{NMe}_4)_2$ gemäß Gl. 32



erhält man aus der gelbgrünen Reaktionslösung, die das gleiche ν_{CO} -Spektrum wie die Lösung von Gl. 31 aufweist, bei Kühlung auf -24°C eine grüne, hochviskose Substanz; sie läßt sich durch Waschen mit MeOH und Trocknen im HV in ein grünes Pulver überführen und als $[\text{NMe}_4]_2[\text{Mo}(\text{dpttd}')(\text{CO})_3]$ charakterisieren. Auch dieses Salz ist gut nur in DMSO löslich. Der ν_{CO} -Bereich im KBr-IR-Spektrum dieses Salzes ist in Abb. 5 wiedergegeben. Im ^1H -NMR-Spektrum in DMSO-d_6 erscheinen die aromatischen Protonen als Multiplett bei 7,0 ppm, die NMe_4^+ -Methylgruppen als Singulett bei 3,1 ppm sowie die Protonen der Methylenbrücke als Multiplett zwischen 2 - 4 ppm.

2.10.2. Synthese von $[\text{Mo}(\text{dpttd})(\text{CO})_2]$

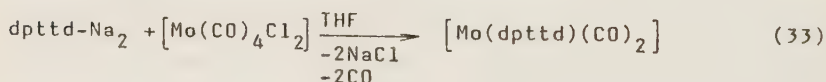
Da der potentiell fünfzählige dpttd-Ligand bei der Reaktion

mit $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$ nur dreizählig wirkt, wurden seine Koordinations-eigenschaften auch gegenüber $\text{Mo}(\text{II})$ -Carbonyl-Verbindungen untersucht.

Im Gegensatz zu $\text{Mo}(\text{O})$ - weisen $\text{Mo}(\text{II})(\text{CO})$ -Komplexe häufig siebenfache Koordination auf; außerdem können ihre CO -Liganden verschiedentlich leicht substituiert werden, wie z. B. bei der Umsetzung von $[\text{Mo}(\text{dtttd})(\text{CO})_3]$ mit PMe_3 zu $[\text{Mo}(\text{dtttd})(\text{CO})_2 \text{PMe}_3]$ /16/.

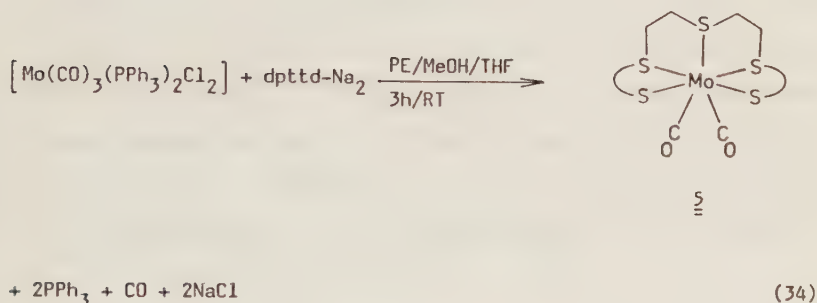
Als Ausgangsverbindung wurde zunächst $[\text{Mo}(\text{CO})_4\text{Cl}_2]$ gewählt und unter verschiedensten Reaktionsbedingungen mit dpttd-H_2 bzw. dpttd-Na_2 umgesetzt.

Eine typische Reaktion ist z. B. die Umsetzung nach Gl. 33.



Dabei wird eine Lösung von $[\text{Mo}(\text{CO})_4\text{Cl}_2]$ in THF langsam in eine dpttd-Na_2 -Lösung getropft. Unter Gasentwicklung scheidet sich ein braunes Pulver ab; in einem ähnlichen Versuch wurden auch orange Mikrokristalle erhalten. Die isolierten Substanzen waren zwar spektroskopisch mit dem gewünschten Produkt $[\text{Mo}(\text{dpttd})(\text{CO})_2]$ zu vereinbaren, die Experimente waren jedoch nur schwer reproduzierbar. Zurückzuführen ist dies mit großer Wahrscheinlichkeit darauf, daß beim Lösen von $[\text{Mo}(\text{CO})_4\text{Cl}_2]$ in THF oder MeOH stets Zersetzungsreaktionen auftreten. Bei den weiteren Experimenten wurde deswegen das weniger zersetzliche, gelbe $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$ als Ausgangssubstanz verwendet.

Setzt man es, in einem Lösungsmittelgemisch aus Petrolether, MeOH und THF (2:1:1) suspendiert, mit dpttd-Na_2 nach Gl. 34 um,



bildet sich daraus ein rotes Pulver. Es ist in THF, CH_2Cl_2 und Aceton nur mäßig, in DMSO aber gut löslich und kann durch Umkristallisation aus DMSO/Aceton in eine rote kristalline Verbindung überführt werden, die elementaranalytisch sowie spektroskopisch als $[\text{Mo(dpttd)(CO)}_2]$, Strukturvorschlag 5, charakterisiert wurde.

$[\text{Mo(dpttd)(CO)}_2]$ zeigt im KBr-IR-Spektrum zwei intensive ν_{CO} -Banden bei 1935 und 1880 cm^{-1} ; sie weisen jeweils schwache Schultern bei 1950 und 1870 cm^{-1} auf, die wahrscheinlich auf Koordinationsisomere zurückzuführen sind. Im ^1H -NMR-Spektrum in DMSO-d_6 erscheinen die aromatischen Protonen aufgespalten in zwei Signalgruppen bei 7,2 ppm, die Signale der C_2H_4 -Brücken erstrecken sich über den Bereich von 2 - 4 ppm. Das im freien Liganden beobachtete Aufspaltungsmuster sowie die chemischen Verschiebungen werden durch die Koordination

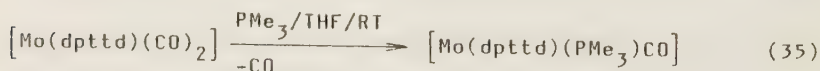
völlig verändert; verantwortlich dafür ist vermutlich die Symmetrierniedrigung bei der Koordination. Im FD-Massenspektrum wird das Molekülion (mit ^{96}Mo) bei $m/e = 520$ beobachtet.

Bemerkenswert ist die bei der Reaktion nach Gl. 34 bevorzugte Abspaltung von PPh_3 aus $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$, die auf die im Vergleich zu CO besseren Austrittseigenschaften von PPh_3 zurückgeführt werden kann. Einen gleichen Reaktionsverlauf beobachtet man auch bei der Umsetzung von $[\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2\text{I}_2]$ mit dttd-H_2 , die ausschließlich zu $[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{dttd}]$ führt ^{/24/}.

2.10.3. Synthese von $[\text{Mo}(\text{dpttd})(\text{PMe}_3)\text{CO}]$

Um festzustellen, ob sich die CO-Liganden in $[\text{Mo}(\text{dpttd})(\text{CO})_2]$ noch substituieren lassen, wurde eine Testreaktion mit PMe_3 durchgeführt.

Während sich z. B. $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{dttd}]$ leicht in $[\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{PR}_3)\text{dttd}]$ überführen läßt, konnte daraus bislang kein Monocarbonyl-Komplex wie $[\text{Mo}(\text{CO})(\text{PR}_3)_2\text{dttd}]$ oder $[\text{Mo}(\text{CO})(\text{diphos})\text{dttd}]$ erhalten werden; im Gegensatz dazu ist bei $[\text{Mo}(\text{dpttd})(\text{CO})_2]$ eine solche Reaktion nach Gl. 35 leicht möglich.



Rührt man eine Suspension von $[\text{Mo}(\text{dpttd})(\text{CO})_2]$ in THF mit einem großen PMe_3 -Überschuß bei RT, erhält man innerhalb von 15 min eine leuchtend rote Lösung; im IR-Lösungsspektrum

tritt dabei eine scharfe ν_{CO} -Absorption bei 1810 cm^{-1} auf. Bei Kühlung auf -78°C scheiden sich aus der Lösung rotbraune Mikrokristalle ab, die als $[\text{Mo}(\text{dpttd})(\text{PMe}_3)\text{CO}]$ ($\nu_{\text{CO}}(\text{KBr})$ 1795 cm^{-1}) charakterisiert wurden (Tab. 5). $[\text{Mo}(\text{dpttd})(\text{PMe}_3)\text{CO}]$ ist gut löslich in CH_2Cl_2 , CHCl_3 und THF.

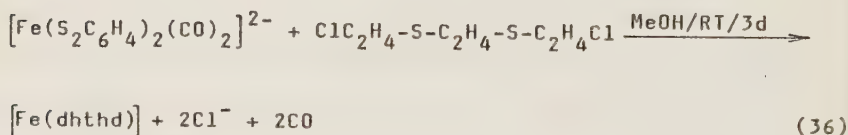
$[\text{Mo}(\text{dpttd})(\text{CO})_2]$ in analoger Weise mit ζ -Liganden wie Hydrazin oder Methylhydrazin zu den als potentielle Ausgangsverbindungen für N_2 -Komplexe interessierenden Hydrazin-Komplexen umzusetzen, gelang bisher nicht. In orientierenden Versuchen wurde bei der Umsetzung von $[\text{Mo}(\text{dpttd})(\text{CO})_2]$ mit Methylhydrazin nur eine vollständige CO-Abspaltung beobachtet, ohne daß sich in den resultierenden Produkten IR-spektroskopisch NH- oder gar N_2 -Banden nachweisen ließen.

2.11. Synthese von $\text{dhthd-H}_2 = 2,3,14,15$ -Dibenzo- 1,4,7,10,13,16-hexathiahexadecan

$[\text{Mo}(\text{dpttd})(\text{CO})_2]$ stellt den ersten Mo(II)(CO)_2 -Komplex dar, in dem ausschließlich Thiolato- und Thioether-Schwefel-Atome als Koliganden fungieren. Seine relativ leichte Zugänglichkeit war der Grund, nunmehr die Synthese des zu dpttd-H_2 analogen sechszähligen Liganden $\text{dhthd-H}_2 = 2,3,14,15$ -Dibenzo-1,4,7,10,13,16-hexathiahexadecan zu versuchen, um damit zu $[\text{Mo}(\text{dhthd})\text{CO}]$ zu gelangen, in dem der Grad der S-Koordination noch weiter erhöht ist.

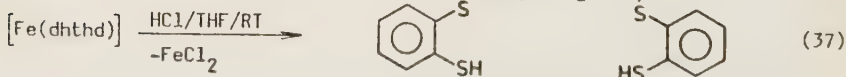
Zur Synthese des Liganden wurde die template-Reaktion am

Fe(II)-Zentrum herangezogen. Wenn gemäß Gl. 36 die tiefrote Lösung von $[\text{Fe}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2(\text{CO})_2]^{2-}$ in MeOH mit dem Alkylierungsreagenz 1,8-Dichlor-3,6-dithiaoctan 3 Tage bei RT gerührt wird,



fällt langsam eine ockerfarbene mikrokristalline Substanz aus; sie ist praktisch unlöslich, weist im KBr-IR-Spektrum keine ν_{CO} -Absorptionen auf und wurde elementaranalytisch sowie durch Hydrolyse mit HCl als $[\text{Fe}(\text{dhthd})]$ identifiziert.

Die Hydrolyse von $[\text{Fe}(\text{dhthd})]$ mit Salzsäure in THF gemäß Gl. 37 verläuft bei RT rasch.



Dabei wandelt sich die Suspension bereits nach 10 Minuten in eine klare gelbe Lösung um, aus der sich der freie Ligand dhthd- H_2 in Form eines weißen Pulvers isolieren läßt, das ^1H -NMR-, IR- und massenspektroskopisch charakterisiert wird. Im EI-Massenspektrum werden neben dem Molekülion von dhthd- H_2 bei $m/e = 430$ die in Tab. 3 angegebenen charakteristischen

Fragmentationen beobachtet.

Tab. 3 EI-Massenspektrum von dhthd-H₂

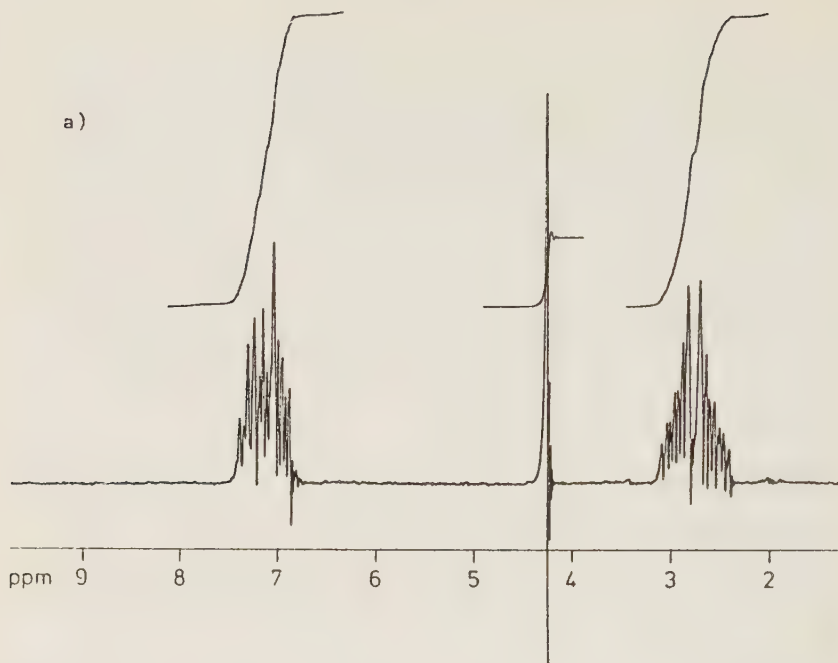
Ion	m/e
$[\text{HSC}_6\text{H}_4\text{S} \cdot \text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{S} \cdot \text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{S} \cdot \text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{S} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{SH}]^+$	430
$[\text{HSC}_6\text{H}_4\text{S} \cdot \text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{S} \cdot \text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{S} \cdot \text{C}_2\text{H}_4]^+$	283
$[\text{HSC}_6\text{H}_4\text{S} \cdot \text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{S} \cdot \text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{S}]^+$	261
$[\text{HSC}_6\text{H}_4\text{S} \cdot \text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{S} \cdot \text{C}_2\text{H}_4]^+$	229
$[\text{HSC}_6\text{H}_4\text{S} \cdot \text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{S}]^+$	201
$[\text{HSC}_6\text{H}_4\text{S} \cdot \text{C}_2\text{H}_4]^+$	169
$[\text{HSC}_6\text{H}_4\text{S}]^+$	141

Das ¹H-NMR-Spektrum in CCl₄ (Abb. 6b) weist die Signale der aromatischen Protonen als Multipllett bei 7,1 ppm und die der SH-Protonen als Singulett bei 4,3 ppm auf. Während die Methylenprotonen der C-Atome 5,6,11 und 12 als symmetrisches 14-Linienmultipllett bei 2,8 ppm erscheinen, liefern die Protonen der C-Atome 8 und 9 ein Singulett bei 2,6 ppm; das Intensitätsverhältnis von aromatischen, SH- sowie Methylenprotonen beträgt 8:2:12.

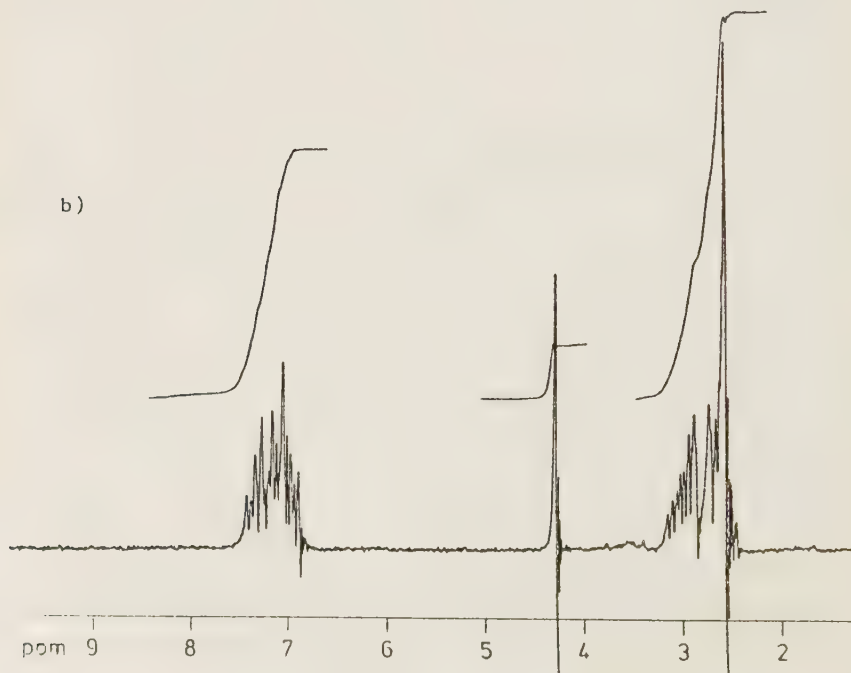
Abb. 6 ¹H-NMR-Spektren von

a) dpttd-H₂ und b) dhthd-H₂ in CCl₄

a)



b)



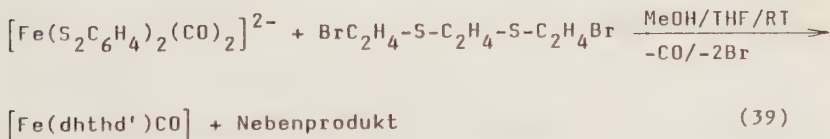
Beim Versuch, gemäß Gl. 38



mit CO eine Reaktion zu dem Monocarbonyl-Komplex $[\text{Fe}(\text{dhthd}')\text{CO}]$ zu erzielen, in dem der potentiell sechszählige Ligand dhthd^{2-} nur als fünfzähliger Ligand fungiert, wird auch nach 5 h bei 50°C keine Reaktion beobachtet.

2.11.1. Synthese von $[\text{Fe}(\text{dhthd}')\text{CO}]$

Da die Darstellung von $[\text{Fe}(\text{dhthd})]$ nach Gl. 36 nur langsam abläuft und relativ geringe Ausbeuten liefert, wurde versucht, durch Verwendung von 1,8-Dibrom-3,6-dithiaoctan als Alkylierungsreagenz die Synthese zu optimieren. Dabei nimmt die Reaktion jedoch gemäß Gl. 39 einen anderen Verlauf:



Aufgrund der schnelleren Alkylierung fällt nämlich noch vor vollständiger Entcarbonylierung schwerlösliches $[\text{Fe}(\text{dhthd}')\text{CO}]$ aus, das damit einer weiteren Reaktion entzogen ist. IR-spektroskopisch läßt sich auch hier, wie bei der Alkylierung nach Gl. 5, das Auftreten eines monoalkylierten Zwischenproduktes mit ν_{CO} -Absorptionen bei 2010 und 1965 cm^{-1} beobachten.

$[\text{Fe}(\text{dhthd}')\text{CO}]$ scheidet sich in guten Ausbeuten innerhalb von etwa 3 Stunden aus der tiefroten Reaktionslösung als braunes Pulver ab, das im Gegensatz zu dem nach Gl. 36 erhaltenen Produkt im KBr-IR-Spektrum (Abb.7) eine ν_{CO} -Absorption bei 1945 cm^{-1} aufweist. Die Schulter der Bande bei 1970 cm^{-1} und die schwache ν_{CO} -Bande bei 2020 cm^{-1} weisen darauf hin, daß sich gleichzeitig auch noch ein $\text{Fe}(\text{CO})_2$ -Komplex, wahrscheinlich $[\text{Fe}(\text{dhthd}')(\text{CO})_2]$, bildet.

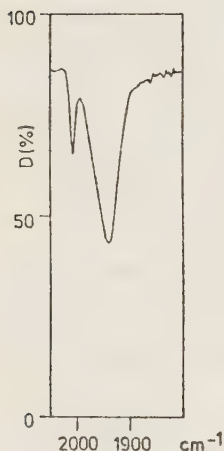
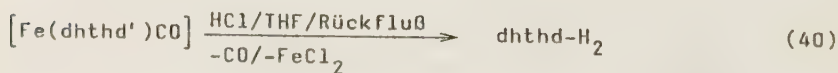


Abb. 7 ν_{CO} -Bereich im KBr-IR-Spektrum des nach Gl. 39 erhaltenen braunen Pulvers

Die Hydrolyse mit Salzsäure in THF gemäß Gl. 40 liefert wieder freies dhthd- H_2 :

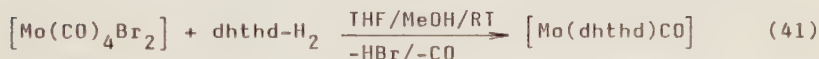


Wie bei der Hydrolyse von $[\text{Fe}(\text{dpttd})\text{CO}]$ muß auch hier die Reaktionslösung zum Sieden erhitzt werden. Da das nach Gl. 39 erhaltene Gemisch von Komplexen ausschließlich zur Synthese

von dhthd-H₂ dienen sollte, wurde auf die Reindarstellung von [Fe(dhthd')CO] verzichtet.

2.12. Versuche zur Darstellung von [Mo(dhthd)CO]

Um das gesuchte [Mo(dhthd)CO] zu erhalten, wurde die Umsetzung gemäß Gl. 41 versucht.



[Mo(CO)₄Br₂] wurde eingesetzt, weil orientierende Versuche mit [Mo(CO)₄Cl₂] unbefriedigend verlaufen waren; aber auch mit [Mo(CO)₄Br₂] wurde kein reiner Monocarbonyl-Komplex erhalten. Während des Zutropfens der " Mo(CO)₄Br₂ "-Lösung zur dhthd-H₂-Lösung fällt ein braunes Pulver aus, das im KBr-IR-Spektrum (Abb. 8) zwei gleichstarke ν_{CO} -Absorptionen bei 1930 und 1860 cm⁻¹ sowie eine intensive ν_{CO} -Absorption bei 1805 cm⁻¹ aufweist, die auf die gleichzeitige Bildung von [Mo(dhthd')(CO)₂] und [Mo(dhthd)CO] hinweisen.

Das braune Pulver ist unlöslich in Alkoholen und schwerlöslich in THF; es löst sich gut in DMSO, wobei jedoch innerhalb kurzer Zeit eine vollständige Entcarbonylierung beobachtet wird.

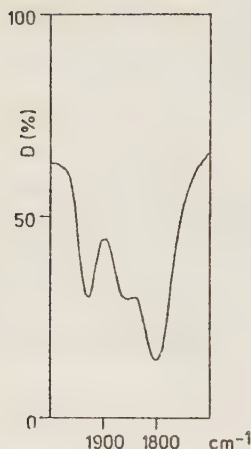
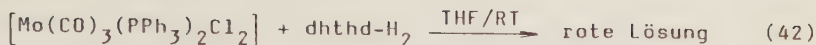


Abb. 8 KBr-IR-Spektrum (ν_{CO} -Bereich)
des Produktes aus Gl. 41

Es war daher nicht möglich, durch leichtes Erwärmen eine gezielte CO-Abspaltung aus $[\text{Mo}(\text{dhthd}')(\text{CO})_2]$ und die ausschließliche Bildung von $[\text{Mo}(\text{dhthd})\text{CO}]$ zu erreichen. Auch die Trennung des Substanzgemisches durch Chromatographie war aufgrund von Schwerlöslichkeit und Zersetzung nicht möglich. Die Labilität der $[\text{Mo}(\text{dhthd})(\text{CO})_x]$ -Komplexe überrascht um so mehr, weil z.B. $[\text{Mo}(\text{dpttd})(\text{CO})_2]$ problemlos aus DMSO umkristallisiert werden kann.

Versuche, durch Variation der Reaktionsbedingungen sowie Einsatz von $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$ die ausschließliche Bildung von entweder $[\text{Mo}(\text{dhthd}')(\text{CO})_2]$ oder $[\text{Mo}(\text{dhthd})\text{CO}]$ zu erreichen, verliefen bislang ebenfalls erfolglos.

So erhält man bei der Umsetzung nach Gl. 42



eine rote Lösung, die im IR-Spektrum scharfe ν_{CO} -Banden bei 1940, 1855 und 1810 cm^{-1} aufweist. Während durch Kühlung der Lösung kein Niederschlag erzielt wird, läßt sich durch Zugabe von Petrolether ein braunes Pulver ausfällen, das im KBr-IR-Spektrum 3 ν_{CO} -Banden bei 1930, 1850 und 1800 cm^{-1} zeigt. Neben den typischen dhthd-Absorptionen sind allerdings noch PPh_3 -Absorptionen im IR-Spektrum zu beobachten, die darauf hin deuten, daß das Triphenylphosphin nicht vollständig substituiert wurde, wie das z. B. bei der Synthese von $[\text{Mo}(\text{dpttd})(\text{CO})_2]$ der Fall ist. Auf eine Aufarbeitung und Charakterisierung des Produktes bzw. Produktgemisches wurde daher verzichtet.

Auch wenn die Isolierung von reinem $[\text{Mo}(\text{dhthd})\text{CO}]$ bislang nicht gelingt, so ist seine Bildung aufgrund der spektroskopischen Ergebnisse sicher.

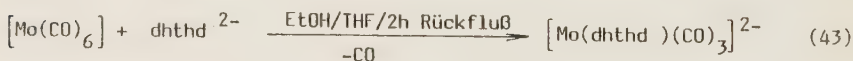
Die intensive ν_{CO} -Absorption bei 1805 cm^{-1} im KBr-IR-Spektrum (Abb. 8) läßt sich durchaus mit einem Komplex wie $[\text{Mo}(\text{dhthd})\text{CO}]$ vereinbaren. Denn im Rahmen dieser Arbeit hatte sich an verschiedenen Fe- und Mo-Komplexen gezeigt, daß die Substitution von Phosphin- durch Thioether-Liganden zu CO-Komplexen mit ähnlichen ν_{CO} -Frequenzen führt. Die Gegenüberstellung verschiedener Komplexe in Tab. 4 soll dies verdeutlichen.

Tab. 4 ν_{CO} -Frequenzen (KBr) korrespondierender
Phosphin- und Thioether-thiolat-Komplexe

$[\text{Fe}(\text{dttd})(\text{PMe}_3)\text{CO}]$ 1940 cm^{-1} $[\text{Fe}(\text{tth})(\text{diphos})\text{CO}]$ 1935 cm^{-1}	$[\text{Fe}(\text{dpttd})\text{CO}]$ 1960, jedoch auch Isomere mit 1975 und 1945 cm^{-1}
$[\text{Mo}(\text{dttd})(\text{PMe}_3)\text{CO}]$ 1940, 1850 cm^{-1} $[\text{Mo}(\text{dttd})(\text{PPh}_3)\text{CO}]$ 1940, 1870 cm^{-1}	$[\text{Mo}(\text{dpttd})(\text{CO})_2]$ 1935, 1880 cm^{-1}
$[\text{Mo}(\text{dttd})(\text{diphos})\text{CO}]$ 1815 cm^{-1}	$[\text{Mo}(\text{dpttd})(\text{PMe}_3)\text{CO}]$ 1795 cm^{-1}

Da die ν_{CO} -Banden von $[\text{Mo}(\text{dpttd})(\text{PMe}_3)\text{CO}]$ und $[\text{Mo}(\text{dttd})(\text{diphos})\text{CO}]$ etwa bei 1800 cm^{-1} gefunden werden, ist auch die ν_{CO} -Absorption von $[\text{Mo}(\text{dhthd})\text{CO}]$ in diesem Bereich zu erwarten.

Um die Reaktivität von dhthd-Na_2 gegenüber $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$ zu prüfen, wurde die Umsetzung nach Gl. 43 durchgeführt.



Man erhält ebenso wie bei der Reaktion nach Gl. 31 eine gelbgrüne Lösung, die im IR-Spektrum das für $\text{Mo}(\text{CO})_3$ -Komplexe typische ν_{CO} -Muster mit Banden bei 1900 und 1790 cm^{-1} mit einer Schulter bei 1765 cm^{-1} aufweist. Auf eine nähere Charakterisierung der Substanz wurde aber verzichtet.

Tab. 5 Ausgewählte spektroskopische Daten

Verbindung	IR [cm ⁻¹]	¹ H-NMR [ppm] rel. TMS	MS [m/e]
[Fe(dpttd)CO]	ν_{CO} 1960 a) 1975 e)	6,95 u. 7,45 (m, C ₆ H ₄ (8)) 1,85 - 3,70 (m, C ₂ H ₄ (8)) c)	424 (FD) [Fe(dpttd)] ⁺
[Fe(Me ₈ -dpttd)CO]	ν_{CO} 1960 a)	-	-
[Fe(Cl ₈ -dpttd)CO]	ν_{CO} 1965 a)	-	696 - 704 (EI)
[Fe(dpttd)PMe ₃]	δ_{CH_3} 950 a)	6,8 und 7,3 (m, C ₆ H ₄ (8)) 1,7 - 3,2 (m, C ₂ H ₄ (8)) 1,1 (d, J=8Hz, CH ₃ (9)) d)	424 (FD) [Fe(dpttd)] ⁺
[Fe(dpttd)N ₂ H ₄].THF	ν_{NH} 3300 3280 δ_{NH_2} 1600 a)	-	456 (schwach) 424 (FD) [Fe(dpttd)] ⁺
[Fe(dpttd)(N ₂ H ₃ CH ₃)]	ν_{NH} 3260 3180 3130	-	455 (FD) [Fe(dpttd)(N ₂ H ₃)] ⁺
[Fe(tth)(diphos)CO]	ν_{CO} 1930 a)	7,4 (C ₆ H ₅ (20)) 1,9 - 3,4 (C ₂ H ₄ (12)) c)	634 M ⁺ 606 (FD) [Fe(tth)diphos] ⁺
[Fe(S ₂ C ₆ H ₄)(PMe ₃) ₃]	-	8,65 u. 7,25 (m, C ₆ H ₄ (4)) 1,25(s, CH ₃ (27)) f)	424 M ⁺ (FD)

Fortsetzung von Tab. 5

Verbindung	IR [cm ⁻¹]		¹ H-NMR [ppm] rel. TMS	MS [m/e]
dpttd-H ₂	ν_{SH} 2520	a)	7,1(m, C ₆ H ₄ (8)) 4,3(s, SH(2)) 2,8(m, C ₂ H ₄ (8)) b)	370 M ⁺ (EI und FD)
dhthd-H ₂	ν_{SH} 2520	a)	7,1(m, C ₆ H ₄ (8)) 4,3(s, SH(2)) 2,8(m, CH ₂) 2,6(s, CH ₂) (12) b)	430 M ⁺ (EI und FD)
[NMe ₄] ₂ [Mo(dpttd') (CO) ₃]	ν_{CO} 1900 1790 1765(Sh)	a)	7,0(m, C ₆ H ₄ (8)) 2,0-4,0(CH ₂) 3,1 (s, CH ₃) (32) c)	-
[Mo(dpttd)(CO) ₂]	ν_{CO} 1935 1880	a)	7,2(m, C ₆ H ₄ (8)) 2,0 - 4,0 (C ₂ H ₄ (8)) c)	520 M ⁺ (FD)
[Mo(dpttd)(PMe ₃)CO]	ν_{CO} 1795 1810	a) e)	7,2 (m, C ₆ H ₄) 1,8 - 3,8 (CH ₂) 1,75(d, J=8Hz, CH ₃) d)	568 M ⁺ (FD)

Die Abkürzungen bedeuten:

s = Singulett, d = Dublett, m = Multiplett, Zahlen in Klammern = relative Intensitäten, J = Kopplungskonstante, M⁺ = Molekülion, FD = Felddesorption, EI = Elektronenstoßionisation, Sh = Schulter,

a) in KBr b) in CCl₄ c) in DMSO-d₆ d) in CD₂Cl₂

e) in THF f) in C₆D₆.

3. Experimenteller Teil

3.1. Allgemeines

Alle Reaktionen wurden routinemäßig unter Stickstoff in absoluten, stickstoffgesättigten Lösungsmitteln durchgeführt und - soweit möglich - IR-spektroskopisch mit dem Spektrometer IMR 16 der Fa. Zeiss verfolgt. Dabei wurden Lösungsspektren in CaF_2 -Küvetten, unter Kompensation der Lösungsmittelabsorptionen, und Festsubstanzen als KBr-Preßlinge vermessen.

Die Aufnahme der ^1H -NMR-Spektren erfolgte mit dem ^1H -NMR-Gerät JNM-PMX 60 der Fa. Jeol und die der Massenspektren mit dem Massenspektrometer MAT 212 der Fa. Varian. Als Bestrahlungsquelle diente ein 150 Watt-Hg-Hochdruckbrenner der Fa. Original Quarzlampen GmbH, Hanau.

Die Ausgangssubstanzen, sofern nicht im Handel erhältlich, wurden nach der angegebenen Literatur dargestellt:

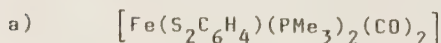
o-Benzoldithiol^{/25/}, Tetramethyl-o-benzoldithiol^{/26/}, Tetrachlor-o-benzoldithiol^{/27/}, Bis(o-bromethyl)sulfid^{/28/}, 1,8-Dichlor-3,6-dithiaoctan^{/29/}, 1,8-Dibrom-3,6-dithiaoctan^{/30/}, tth- H_2 ^{/31/}, $[\text{Mo}(\text{CO})_4\text{Cl}_2]$ ^{/32/}, $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$ ^{/32/}, $[\text{Mo}(\text{CO})_4\text{Br}_2]$ ^{/33/}, 1,2-Di(phenylthio)ethan^{/34/}, Trimethylphosphin^{/35/}.

3.2. Synthesen

3.2.1. $[\text{Fe}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)(\text{PMe}_3)_3]$

1,1 g (7,7 mmol) o-Benzoldithiol, gelöst in 25 ml THF, werden bei -60°C mit 15,4 mmol BuLi (9,6 ml einer 1,6 m BuLi-Lsg in Hexan) metalliert. Die klare Lösung wird auf RT erwärmt, mit 1,53 g (7,7 mmol) $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ versetzt und 2 h bei RT gerührt. Nach Zugabe von 7 ml (96 mmol) PMe_3 wird die Reaktionslösung 2 h unter Rückfluß erhitzt. Alle flüchtigen Bestandteile werden abkondensiert und der Rückstand in CH_2Cl_2 aufgenommen; nach Abtrennung von unlöslichem LiCl wird erneut zur Trockne abgezogen. Man erhält einen grün-gelben Rückstand der mit 350 ml Et_2O gerührt wird. Nach Filtration und Kühlung der grünen Et_2O -Lösung auf -24°C fallen schwarze Kristallnadeln und ein braunes Pulver aus. Die Festsubstanz wird abfiltriert und aus MeOH ($35^\circ\text{C}/-24^\circ\text{C}$) umkristallisiert. Man erhält in schwarzen Kristallnadeln 1,5 g $[\text{Fe}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)(\text{PMe}_3)_3]$ (46% d. Th. bez. auf o-Benzoldithiol). Elementaranalyse: Gef.: C, 42,79; H, 7,86 %, Molmasse: 424 (massenspektroskopisch (FD)). Ber. f. $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{P}_3\text{S}_2\text{Fe}$ (424,27): C, 42,46; H, 7,37 %.

3.2.2. Umsetzungen von $[\text{Fe}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)(\text{PMe}_3)_3]$ mit CO unter Bildung von:



Durch eine Lösung aus 200 mg (0,5 mmol) $[\text{Fe}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)(\text{PMe}_3)_3]$ in 10 ml THF wird 10 min CO geleitet. Nach Abkondensieren

der flüchtigen Bestandteile und Trocknen im HV erhält man in roten Kristallen ca. 190 mg $[\text{Fe}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)(\text{PMe}_3)_2(\text{CO})_2]$, das IR- und ^1H -NMR- spektroskopisch identifiziert wurde.

b) $[\text{Fe}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)(\text{PMe}_3)_2\text{CO}]_2$

255 mg (0,6 mmol) $[\text{Fe}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)(\text{PMe}_3)_3]$ in 15 ml THF werden mit genau 13 ml (0,6 mmol) CO 1,5 h bei RT gerührt. Anschließend wird die rotbraune Lösung zur Trockne abgezogen und der braune Rückstand in 60 ml Et_2O gelöst. Bei Kühlung der Et_2O -Lösung auf -30°C fällt braunes, kristallines $[\text{Fe}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)(\text{PMe}_3)_2\text{CO}]_2$ aus.

Elementaranalyse: Gef.: C, 41,73; H, 6,11 %, Molmasse: 752 (massenspektroskopisch(FD)). Ber. f. $\text{C}_{26}\text{H}_{44}\text{O}_2\text{S}_4\text{P}_4\text{Fe}_2(752,41)$: C, 41,50; H, 5,89 %.

3.2.3. $[\text{Fe}(\text{dpttd})\text{CO}]$

a) Isomerengemisch. 2,1 g (14,8 mmol) o-Benzoldithiol in 40 ml MeOH werden mit einer Lösung von 0,68 g (29,6 mmol) Na in 10 ml MeOH versetzt. Anschließend fügt man 1,47 g (7,4 mmol) $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ hinzu, rührt 15 min bei RT und leitet 2 h CO ein. Nach Filtration und Verdünnung auf 100 ml wird in die tiefrote Lösung bei RT innerhalb 15 min eine Lösung von 1,83 g (7,4 mmol) Bis(β-bromethyl)sulfid in 60 ml MeOH getropft. Während des Zutropfens fallen aus der Lösung bereits feine kupferfarbene Kristalle aus. Man rührt noch 20 min bei RT, filtriert die Kristalle ab, wäscht 6 x mit 10 ml MeOH und 2 x mit 10 ml Et_2O

und erhält nach Trocknen im HV (6 h) 2,1 g analysenreines $[\text{Fe}(\text{dpttd})\text{CO}]$, (63 % d. Th. bez. auf $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$).

Elementaranalyse: Gef.: C, 45,13; H, 3,56 %. Ber. f.

$\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_5\text{Fe}(452,24)$: C, 45,10; H, 3,53%.

b) $[\text{Fe}(\text{dpttd})\text{CO}]$ mit ν_{CO} 1960 cm^{-1} . 0,6 g (4,2 mmol) o-Benzoldithiol in 20 ml MeOH werden mit einer Lösung von 0,2 g (8,7 mmol) Na in 10 ml MeOH und 0,42 g (2,1 mmol) $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ versetzt. Es wird 15 min bei RT gerührt und anschließend 2 h CO eingeleitet. Die klare, tiefrote Lösung wird auf -10°C gekühlt, mit 0,52 g (2,1 mmol) Bis(β -bromethyl)sulfid versetzt, solange gerührt, bis dieses gelöst ist und anschließend stehen gelassen. Nach ca. 20 h werden die ausgefallenen kupferfarbenen Kristalle abfiltriert, mit viel MeOH und Et_2O gewaschen und anschließend im HV getrocknet. Man erhält 0,23 g $[\text{Fe}(\text{dpttd})\text{CO}]$, (24 % d. Th. bez. auf $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$).

Elementaranalyse: Gef.: C, 44,81; H, 3,48 %. Ber. f.

$\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_5\text{Fe}$: C, 45,10; H, 3,53 %.

3.2.4. $[\text{Fe}(\text{dpttd})\text{N}_2\text{H}_4] \cdot \text{THF}$

a) 200 mg (0,44 mmol) $[\text{Fe}(\text{dpttd})\text{CO}]$ werden in 60 ml THF mit 0,2 ml $\text{N}_2\text{H}_5\text{OH}$ 2 h zum Sieden erhitzt. Nach Zentrifugation der Lösung wird der klare rotbraune Überstand auf -24°C gekühlt.

Die ausgefallenen feinen grünen Kristalle werden abfiltriert, mit THF gewaschen und im HV getrocknet. Ausbeute ca. 40 mg (17 % d. Th.).

b) 40 ml einer klaren mit $[\text{Fe}(\text{dpttd})\text{CO}]$ gesättigten THF-Lösung werden mit 0,15 ml $\text{N}_2\text{H}_5\text{OH}$ versetzt und 12 min bei 12°C unter N_2 -Durchleitung bestrahlt. Es fallen grüne Kristalle aus, die abfiltriert, mit THF gewaschen und im HV getrocknet werden. Ausbeute ca. 10 mg.

c) 100 mg (0,14 mmol) $[\text{Fe}(\text{dpttd})\text{P}(\text{OPh})_3]$ werden in 20 ml THF gelöst. Nach Kühlung auf 0°C werden 2 Tropfen $\text{N}_2\text{H}_5\text{OH}$ zugesetzt und die Lösung 1,5 h bei $5-10^\circ\text{C}$ gerührt. Es fallen grüne Kristalle aus, die abfiltriert, mit THF gewaschen und im HV getrocknet werden. Ausbeute 50 mg (69 % d. Th.).

Elementaranalyse: Gef. bei a) C, 45,38; H, 5,28; N, 4,77 %

b) C, 48,95; H, 5,35; N, 5,40 %

c) C, 45,17; H, 5,16; N, 5,13 %.

Ber. f. $\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_5\text{Fe}$ (528,49): C, 45,45; H, 5,30; N, 5,30 %.

3.2.5. $[\text{Fe}(\text{dpttd})(\text{N}_2\text{H}_4)_{2-3}]$

0,5 g (1,1 mmol) $[\text{Fe}(\text{dpttd})\text{CO}]$ werden mit 45 ml THF und 1 ml (20 mmol) $\text{N}_2\text{H}_5\text{OH}$ 1,5 h zum Sieden erhitzt. Anschließend fügt man weitere 20 mmol (1 ml) $\text{N}_2\text{H}_5\text{OH}$ hinzu und erhitzt weiter zum Sieden. Nach 1,5 h wird abermals 1 ml $\text{N}_2\text{H}_5\text{OH}$ zur Reaktionslösung gegeben und weitere 1,5 h unter Rückfluß erhitzt. Man erhält ein graues Pulver, welches von der leicht gelblichen Lösung abfiltriert und nach 5-maligem Waschen mit je 3 ml THF getrocknet wird.

Ausbeute: 440 mg graues Pulver (80 % d. Th. bez. auf $[\text{Fe}(\text{dpttd})\text{CO}]$, das wahrscheinlich ein Gemisch aus $[\text{Fe}(\text{dpttd})(\text{N}_2\text{H}_4)_2]$ und $[\text{Fe}(\text{dpttd})(\text{N}_2\text{H}_4)_3]$ darstellt.

Elementaranalyse: Gef.: C, 38,88; H, 5,62; N, 17,03 %. In einem analogen Versuch wurde ein Produkt mit den Werten C, 36,56; H, 5,30; N, 14,10 % erhalten.

Ber. f. $[\text{Fe}(\text{dpttd})(\text{N}_2\text{H}_4)_3]$: C, 36,91; H, 5,38; N, 16,14 %,

f. $[\text{Fe}(\text{dpttd})(\text{N}_2\text{H}_4)_2]$: C, 39,99; H, 4,91; N, 11,47 %.

3.2.6. $[\text{Fe}(\text{dpttd})\text{DMSO}]$

300 mg des grauen Pulvers von $[\text{Fe}(\text{dpttd})(\text{N}_2\text{H}_4)_{2-3}]$ werden unter Erwärmen auf 90°C in 20 ml DMSO gelöst. Anschließend wird noch 20 min bei dieser Temperatur gerührt, dann läßt man langsam auf RT abkühlen. Innerhalb 24 h fällt $[\text{Fe}(\text{dpttd})\text{DMSO}]$ in Form kleiner hellgrüner Kristallnadeln aus der braunen Lösung aus. Die Kristalle werden abfiltriert, mit Et_2O gewaschen und im HV getrocknet. Ausbeute: ca. 180 mg.

Molmasse: 503 (massenspektroskopisch (EI)); Elementaranalyse: Gef.: C, 43,11; H, 4,63 %. Ber. f. $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{O}_5\text{Fe}$ (502,34): C, 43,02; H, 4,38 %.

3.2.7. $[\text{Fe}(\text{dpttd})\text{DMF}]$

ca. 30 mg $[\text{Fe}(\text{dpttd})\text{DMSO}]$ werden unter Erwärmen in Dimethylformamid, DMF, gelöst und 1,5 h bei RT gerührt. Nach Abkondensieren der flüchtigen Bestandteile und Trocknen des Rückstandes im HV erhält man $[\text{Fe}(\text{dpttd})\text{DMF}]$ in Form eines ockerfarbenen Pulvers.

Ausbeute: ca. 30 mg; Molmasse: (FD) 497; Elementaranalyse: Gef.: C, 45,50; H, 4,22; N, 1,29 %. Ber. f. $\text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{O}_5\text{Fe}$ (497,51): C, 45,87; H, 4,62; N, 2,81 %.

3.2.8. $[\text{Fe}(\text{dpttd})]_x$

380 mg (0,75 mmol) $[\text{Fe}(\text{dpttd})(\text{N}_2\text{H}_4)_{2-3}]$ werden in 20 ml MeOH suspendiert und 30 min zum Sieden erhitzt. Währenddessen verfärbt sich die graue Ausgangssubstanz über grün nach braun. Der Feststoff wird abfiltriert, 2 x mit je 10 ml MeOH und 1 x mit 5 ml THF gewaschen und im HV getrocknet.

Ausbeute: 320 mg mikrokristallines braunes $[\text{Fe}(\text{dpttd})]_x$.

Elementaranalyse: Gef.: C, 44,46; H, 4,11 %. Ber. f.

$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{S}_5\text{Fe}(424,4)$: C, 45,24; H, 3,77 %.

3.2.9. $[\text{Fe}(\text{Me}_8\text{-dpttd})\text{CO}]$

0,62 g (3,13 mmol) Tetramethyl-o-benzoldithiol werden in 40 ml MeOH/THF (1:1) gelöst und mit 6,5 mmol MeONa versetzt. Nach Zugabe von 0,31 g (1,56 mmol) $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ wird 15 min bei RT gerührt und anschließend 2 h CO eingeleitet. Nach Filtration und Verdünnung mit MeOH auf ca. 60 ml wird zu der klaren tiefroten Lösung innerhalb 15 min eine Lösung von 0,4 g (1,65 mmol) Bis(B-bromethyl)sulfid in 15 ml MeOH/THF (1:1) getropft. Während 2-stündigem Rühren bei RT fallen aus der Lösung rotbraune Kristalle aus, die abfiltriert und nach Waschen mit MeOH und Et_2O im HV getrocknet werden. Man erhält 0,19 g $[\text{Fe}(\text{Me}_8\text{-dpttd})\text{CO}]$ (22 % d. Th. bez. auf $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; Elementaranalyse: Gef.: C, 55,44; H, 6,22 %. Ber. f. $\text{C}_{25}\text{H}_{32}\text{OS}_5\text{Fe}$ (564,39): C, 53,19; H, 5,67 %.

Bei dem Versuch, eine weitere Reinigung durch Umkristallisation aus DMSO zu erreichen, wird das DMSO-Solvat erhalten.

Dazu wird die Substanz bei 100°C in DMSO gelöst, filtriert und auf RT gekühlt. Dabei fällt feinkristallines, kupferfarbenes $[\text{Fe}(\text{Me}_8\text{-dpttd})\text{CO}] \cdot \text{DMSO}$ aus, das mit MeOH gewaschen und im HV getrocknet wird. Elementaranalyse: Gef.: C, 50,65; H, 6,18 %. Ber. f. $\text{C}_{27}\text{H}_{38}\text{O}_2\text{S}_6\text{Fe}(642,41)$: C, 50,46; H, 5,91 %.

3.2.10. $[\text{Fe}(\text{Cl}_8\text{-dpttd})\text{CO}]$

Zu 65 mg (1,2 mmol) MeONa in 30 ml THF/MeOH (1:1) werden 150 mg (0,54 mmol) Tetrachlor-o-benzoldithiol gegeben. Unter gleichzeitiger CO-Einleitung werden 55 mg (0,27 mmol) $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ zugefügt; nach weiteren 60 min CO-Einleiten wird in die klare tiefrote Lösung innerhalb von 3 min eine Lösung von 65 mg (0,27 mmol) Bis(8-bromethyl)sulfid in 4 ml THF/MeOH (1:1) getropft.

Während 2-stündigem Rühren unter CO fallen aus der Lösung feine, hellbraune Kristalle aus, die abfiltriert und nach Waschen mit MeOH und Et_2O im HV getrocknet werden. Man erhält 90 mg mikrokristallines $[\text{Fe}(\text{Cl}_8\text{-dpttd})\text{CO}]$ (46 % d. Th. bez. auf $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$). Elementaranalyse: Gef.: C, 27,89; H, 1,34 %. Ber. f. $\text{C}_{17}\text{H}_8\text{O}_5\text{Cl}_8\text{Fe}(727,99)$: C, 28,05; H, 1,11 %.

3.2.11. $[\text{Fe}(\text{dpttd})\text{PMe}_3]$

0,35 g (0,8 mmol) $[\text{Fe}(\text{dpttd})\text{CO}]$ in 70 ml THF werden mit 1 ml (~13 mmol) PMe_3 versetzt und 90 min zum Sieden erhitzt. Aus der klaren, rotbraunen Lösung fallen bei Abkühlung auf RT

braune Kristalle aus, die abfiltriert und 3 x mit je 2 ml THF gewaschen werden. Nach Trocknen im HV erhält man 0,25 g $[\text{Fe}(\text{dpttd})\text{PMe}_3]$ (62 % d. Th. bez. auf $[\text{Fe}(\text{dpttd})\text{CO}]$).

Elementaranalyse: Gef.: C, 45,40; H, 5,27 %. Ber. f. $\text{C}_{19}\text{H}_{25}\text{PS}_5\text{Fe}(500,24)$: C, 45,57; H, 4,99 %.

3.2.12. $[\text{Fe}(\text{dpttd})\text{PMePh}_2]$

0,3 g (0,66 mmol) $[\text{Fe}(\text{dpttd})\text{CO}]$ in 60 ml THF werden mit 0,5 ml (2,5 mmol) PMePh_2 2 Stunden zum Sieden erhitzt; nach Zugabe von 0,2 ml PMePh_2 wird weitere 4 Stunden zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkondensieren des THF erhält man ein grünes Pulver, das mit viel Et_2O gewaschen wird. Zur weiteren Reinigung wird die Substanz unter Erwärmen in THF/Aceton (2:1) gelöst; die leicht trübe Lösung wird zentrifugiert und anschließend zur Trockne abgezogen. Eine Reinigung des erhaltenen grünen Pulvers durch Kristallisation war bislang nicht möglich. Ausbeute: 230 mg $[\text{Fe}(\text{dpttd})\text{PMePh}_2]$ (55 % d. Th. bez. auf $[\text{Fe}(\text{dpttd})\text{CO}]$). Elementaranalyse: Gef.: C, 56,60; H, 5,25 %. Ber. f. $\text{C}_{29}\text{H}_{29}\text{PS}_5\text{Fe}(624,63)$: C, 55,75; H, 4,67 %.

3.2.13. $[\text{Fe}(\text{dpttd})\text{PEt}_3]$

0,25 g (0,56 mmol) $[\text{Fe}(\text{dpttd})\text{CO}]$ in 60 ml THF werden mit 0,5 ml einer 68 %igen Lösung von PEt_3 in Isopropanol 90 min zum Sieden erhitzt. Nach Zentrifugation wird die klare, tiefrote Lösung stark eingeeengt; hierbei fällt ein braungrünes

Pulver aus, welches abfiltriert und nach Waschen mit Et_2O im HV getrocknet wird. Ausbeute ca. 120 mg (40 % d. Th.); Molmasse: (FD) 542; Elementaranalyse: Gef.: C, 53,66; H, 6,54 %. Ber. f. $\text{C}_{22}\text{H}_{31}\text{PS}_5\text{Fe}(542,57)$: C, 48,69; H, 5,76 %.

3.2.14. $[\text{Fe}(\text{dpttd})\text{P}(\text{OPh})_3]$

0,5 g (1,1 mmol) $[\text{Fe}(\text{dpttd})\text{CO}]$ werden in 200 ml THF suspendiert. Nach Zugabe von 0,3 ml (1,15 mmol) $\text{P}(\text{OPh})_3$ wird 20 min unter N_2 -Durchleitung bestrahlt. Unlösliche Bestandteile werden von der tiefroten Lösung abzentrifugiert, das THF abkondensiert und der viskose braune Rückstand 4 x mit je 25 ml Et_2O digeriert. Man erhält ein braunes Pulver von $[\text{Fe}(\text{dpttd})\text{P}(\text{OPh})_3]$, das im HV getrocknet wird. Ausbeute: 0,62 g (76 % d. Th.); Elementaranalyse: Gef.: C, 54,54; H, 4,42 %. Ber. f. $\text{C}_{34}\text{H}_{31}\text{PS}_5\text{O}_3\text{Fe}(734,67)$: C, 55,58; H, 4,22 %.

3.2.15. $[\text{Fe}(\text{dpttd})(\text{N}_2\text{H}_3\text{CH}_3)]$

Eine Suspension von 1 g (1,36 mmol) $[\text{Fe}(\text{dpttd})\text{P}(\text{OPh})_3]$ in 6 ml Methylhydrazin wird durch kräftiges Rühren bei RT 5 x mit je 10 ml Petrolether extrahiert, wobei die Suspension in eine Lösung übergeht. Nach der letzten Extraktion wird die klare, tiefrote Methylhydrazinlösung auf 45°C erwärmt und unter Rühren langsam mit 20 ml MeOH versetzt, wobei gelbes, kristallines $[\text{Fe}(\text{dpttd})(\text{N}_2\text{H}_3\text{CH}_3)]$ ausfällt,

das bei -30°C abfiltriert und mit kaltem MeOH sowie Et_2O gewaschen wird. Nach Trocknen im HV (zunächst bei -10°C und schließlich bei RT) erhält man 0,47 g gelbes $[\text{Fe}(\text{dpttd})(\text{N}_2\text{H}_3\text{CH}_3)]$ (74 % d. Th. bez. auf $[\text{Fe}(\text{dpttd})\text{P}(\text{OPh})_3]$). Elementaranalyse: Gef.: C, 43,15; H, 4,63; N, 5,98 %. Ber. f. $\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{S}_5\text{Fe}$ (470,49): C, 43,39; H, 4,71; N, 5,95 %.

3.2.16. $[\text{Fe}(\text{tth})(\text{diphos})\text{CO}]$

200 mg (1 mmol) $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ und 400 mg 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan (1 mmol) werden bei 35°C in 25 ml MeOH/THF (1:1) gelöst. Nach Abkühlen der hellgrünen Lösung auf RT wird in 2 min 1 mmol tth-Na_2 gelöst in 15 ml MeOH/THF (1:1) zuge-
tropft, 10 min bei RT gerührt und 15 min CO eingeleitet. Anschließend wird noch 30 min bei 45°C unter CO gerührt. Die rote, trübe Lösung wird über Filterflocken filtriert und das Filtrat zur Trockne abgezogen. Man erhält einen rotbraunen, pulvrigen Rückstand der zunächst mit 50 ml Et_2O und anschließend zweimal bei 40°C mit je 20 ml MeOH digeriert wird. Der rote Rückstand wird abfiltriert, noch zweimal mit je 5 ml Et_2O gewaschen und im HV getrocknet. Man erhält 240 mg $[\text{Fe}(\text{tth})(\text{diphos})\text{CO}]$ (38 % d. Th. bez. auf tth-H_2). Elementaranalyse: Gef.: C, 58,77; H, 5,14 %. Molmasse: 634 (FD). Ber. f. $\text{C}_{31}\text{H}_{32}\text{O}_2\text{P}_2\text{S}_3\text{Fe}$ (634,56): C, 58,68; H, 5,08 %.

3.2.17. dpttd-H₂

2 g (4,4 mmol) [Fe(dpttd)CO] werden in 200 ml THF mit 1,8 ml konz. HCl solange zum Sieden erhitzt (ca. 2,5 h), bis eine klare, gelbe Lösung vorliegt. Das THF wird abkondensiert und der Rückstand viermal mit je 10 ml Et₂O extrahiert. Die vereinigten Et₂O-Extrakte werden über Na₂SO₄ getrocknet und filtriert. Abkondensieren des Et₂O ergibt ein gelbbraunes Öl, das in 15 ml CCl₄ aufgenommen wird, wobei schwarzbraune Verunreinigungen ungelöst zurückbleiben.

Die CCl₄-Lösung wird über SiO₂/60 filtriert, das 3 x mit je 10 ml CCl₄ nachgewaschen wird. Abkondensieren des CCl₄ und Umkristallisation des zurückbleibenden farblosen Öles aus Et₂O (20°C/-78°C) ergeben 1,3 g dpttd-H₂ (80 % d. Th. bez. auf [Fe(dpttd)CO]), Fp. 22°C. Elementaranalyse:

Gef.: C, 52,03; H, 4,99; S, 42,6 %. Ber. f. C₁₆H₁₈S₅(370,3)
C, 51,85; H, 4,86; S, 43,29 %.

3.2.18. [NMe₄]₂[Mo(dpttd')(CO)₃]

0,5 g (1,35 mmol) dpttd-H₂ werden mit 1,3 ml 20 %iger (CH₃)₄NOH-Lösung und 0,36 g (1,35 mmol) [Mo(CO)₆] in 20 ml THF/MeOH (1:3) 5 h unter Rückfluß erhitzt. Bei anschließender Kühlung der grüngelben Lösung auf -24°C scheidet sich eine grüne, viskose Substanz ab. Die überstehende Lösung wird abdekantiert und die viskose Substanz mit MeOH und Et₂O gewaschen. Nach Trocknen im HV erhält man als pulverige, grüne Festsubstanz 230 mg [NMe₄]₂[Mo(dpttd')(CO)₃], (24 %

d. Th. bez. auf dpttd- H_2). Elementaranalyse: Gef.: C, 45,85; H, 5,96; N, 3,96 %. Ber. f. $C_{27}H_{40}O_3S_5N_2Mo$ (696,76): C, 46,54; H, 5,79; N, 4,02 %.

3.2.19. $[Mo(dpttd)(CO)_2]$

370 mg (1 mmol) dpttd- H_2 werden in 5 ml MeOH / 5 ml THF gelöst und mit einer Lösung aus 50 mg Na (2 mmol) in 5 ml MeOH metalliert. Nach Zugabe von 10 ml Petrolether wird die klare Lösung mit 780 mg (1 mmol) $[Mo(CO)_3(PPh_3)_2Cl_2]$ versetzt und bei RT gerührt. Die zunächst gelbe Suspension wandelt sich innerhalb von 3 h in eine orangerote um. Der Feststoff wird abfiltriert, mit MeOH und Et_2O gewaschen und im HV getrocknet. Man erhält 400 mg orangerotes $[Mo(dpttd)(CO)_2]$ (78 % d. Th. bez. auf dpttd- H_2).

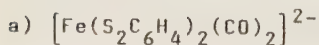
Umkristallisation erfolgt durch Versetzen einer bei 20°C gesättigten DMSO-Lösung mit der doppelten Menge Aceton; bei Kühlung auf -24°C kristallisiert analysenreines, rotes $[Mo(dpttd)(CO)_2]$ aus. Elementaranalyse: Gef.: C, 41,41; H, 3,24 %. Ber. f. $C_{18}H_{16}O_2S_5Mo$ (520,51): C, 41,53; H, 3,10 %.

3.2.20. $[Mo(dpttd)(PMe_3)CO]$

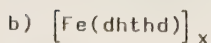
100 mg (0,19 mmol) $[Mo(dpttd)(CO)_2]$ und 0,5 ml PMe_3 werden in 10 ml THF 1,5 h bei RT gerührt. Nach Filtration der leuchtend roten Lösung über 5 g Kieselgel 60 wird auf -78°C gekühlt. Das auskristallisierte $[Mo(dpttd)(PMe_3)CO]$ wird ab-

filtriert, zweimal mit Et_2O gewaschen und 6 h im HV getrocknet. Ausbeute: 60 mg (55 % d. Th. bez auf $[\text{Mo}(\text{dpttd})(\text{CO})_2]$). Elementaranalyse: Gef.: C, 42,38; H, 4,61 %. Ber. f. $\text{C}_{20}\text{H}_{25}\text{O}_5\text{PMo}$ (568,57): C, 42,25; H, 4,43 %.

3.2.21. Darstellung von dhthd- H_2



850 mg (6 mmol) o-Benzoldithiol in 50 ml MeOH werden mit einer Lösung aus 280 mg (12 mmol) Na in 30 ml MeOH metalliert. Nach Zugabe von 0,6 g (3 mmol) $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ wird 10 min bei RT gerührt und anschließend 2 h CO eingeleitet. Man erhält eine klare, tiefrote Lösung mit 3 mmol $[\text{Fe}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2(\text{CO})_2]^{2-}$.



3 mmol $[\text{Fe}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2(\text{CO})_2]^{2-}$ in 80 ml MeOH werden mit 660 mg (3 mmol) 1,8-Dichlor-3,6-dithiaoctan in 60 ml MeOH versetzt und 2-3 Tage bei RT gerührt. Die aus der tiefroten Lösung ausgefallenen ockerfarbenen Mikrokristalle werden abfiltriert, mit MeOH sowie Et_2O gewaschen und 8 h im HV getrocknet. Ausbeute: 300 mg $[\text{Fe}(\text{dhthd})]_x$ (20 % d. Th. bez. auf o-Benzoldithiol). Elementaranalyse: Gef.: C, 44,34; H, 4,30 %. Ber. f. $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{S}_6\text{Fe}$ (484,54): C, 44,62; H, 4,16 %.



Zu 3 mmol $[\text{Fe}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2(\text{CO})_2]^{2-}$ in 80 ml MeOH werden bei RT innerhalb von 10 min 980 mg 1,8-Dibrom-3,6-dithiaoctan in 20 ml THF / 20 ml MeOH getropft. Nach 3,5 h Rühren wird das

ausgefallene braune Pulver abfiltriert, mit MeOH und Et₂O gewaschen und 5 h im HV getrocknet. Ausbeute: 1,1 g braunes Pulver, das vorwiegend aus [Fe(dhthd')CO] besteht (ca. 70 % d. Th. bez. auf o-Benzoldithiol)

d) dhthd-H₂

2,4 g (4,5 mmol) [Fe(dhthd)] bzw. [Fe(dhthd')CO] werden in 150 ml THF mit 2 ml konz. HCl etwa 1 h bis zur Bildung einer klaren, gelben Lösung zum Sieden erhitzt. Nach Abkondensieren des THF wird der gelbbraune, viskose Rückstand 5 x mit je 20 ml Et₂O extrahiert. Die vereinigten gelben Et₂O-Extrakte werden über Na₂SO₄ getrocknet und über 5 g Kieselgel filtriert; das SiO₂ wird 2 x mit je 10 ml Et₂O nachgewaschen. Die Et₂O-Lösung wird auf -78°C gekühlt. Während 1 d fällt farbloses dhthd-H₂ aus, das bei -30°C filtriert und anschließend bei RT im HV getrocknet wird. Ausbeute: 1,1 g dhthd-H₂, Fp. 59°C (51 % d. Th. bez. auf den Fe-Komplex). Elementaranalyse: Gef.: C, 50,18; H, 5,18; S, 42,7 %. Ber. f. C₁₈H₂₂S₆(430,54): C, 50,21; H, 5,11; S, 44,67 %.

3.2.22. Versuch zur Synthese von [Mo(dhthd)CO]

Zu 115 mg (0,27 mmol) dhthd-H₂ in 70 ml MeOH / 10 ml THF werden bei 50°C in 10 min 0,1 g (0,27 mmol) [Mo(CO)₄Br₂] in 20 ml MeOH getropft. Das ausgefallene braune Pulver wird abfiltriert, mit MeOH gewaschen und im HV getrocknet. Ausbeute: 120 mg. Elementaranalyse: Gef.: C, 39,22; H, 3,09 %. Ber. f. C₁₉H₂₀S₆OMo(552,6): C, 41,29; H, 3,64 %.

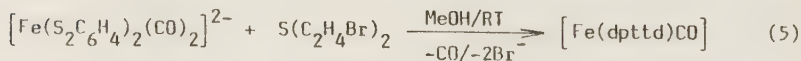
4. Zusammenfassung

Die gezielte Beeinflussung der Reaktivität von Übergangsmetallzentren durch Liganden mit Schwefel-Donor-Funktionen ist ein zentrales, bislang ungelöstes Problem bei der Suche nach "bioanorganischen" Modellverbindungen für redoxaktive Enzyme, z. B. Nitrogenase.

In diesem Zusammenhang war in der vorliegenden Arbeit das Koordinationsverhalten von Fe(II)-, Mo(II)- und Mo(0)-Zentren in einer Thioether-Thiolat-Ligandensphäre zu untersuchen. Hierzu sollten die entsprechenden neuen Liganden sowie ihre Metallkomplexe synthetisiert und bezüglich ihrer Reaktivität gegenüber CO, Phosphenen und kleinen, stickstoffhaltigen Molekülen untersucht werden.

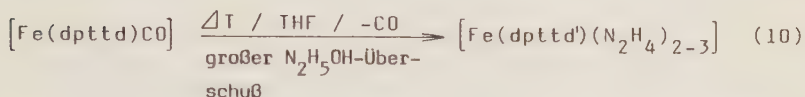
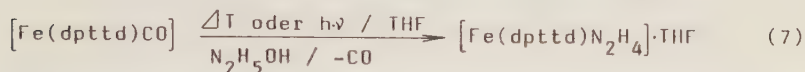
Im Mittelpunkt dieser Arbeit stehen Untersuchungen an Fe- und Mo-Komplexen mit dem Dianion des neuen, fünfzähligen Thioether-Thiol-Liganden $\text{dpttd-H}_2 = 2,3,11,12\text{-Dibenzo-1,4,7,10,13-pentathiatridecan}$.

Der erste Komplex dieses Typs, $[\text{Fe}(\text{dpttd})\text{CO}]^{\cdot-}$, wurde durch Alkylierung von $[\text{Fe}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2(\text{CO})_2]^{2-}$ mit $\text{S}(\text{C}_2\text{H}_4\text{Br})_2$ gemäß Gl. 5 erhalten.



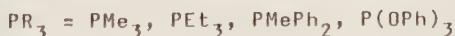
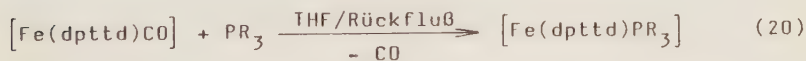
Das außerordentlich stabile $[\text{Fe}(\text{dpttd})\text{CO}]$ bildet mehrere Koordinationsisomere mit unterschiedlichen ν_{CO} -Frequenzen. Die thermische oder photochemische Umsetzung von $[\text{Fe}(\text{dpttd})\text{CO}]$

mit N_2H_5OH verläuft nur schleppend und ergibt, abhängig von den Reaktionsbedingungen gemäß Gl. 7 und 10,



$[Fe(dpttd)N_2H_4] \cdot THF$ und $[Fe(dpttd')(N_2H_4)_{2-3}]$. Bei letzterem wird angenommen, daß auch ein oder zwei Thioetheratome durch Hydrazin substituiert wurden, so daß der dpttd-Ligand dann nur als drei bzw. vierzähliger dpttd'-Ligand wirkt. Mit $N_2H_3CH_3$ läßt sich CO analog Gl. 7 bzw. 10 nicht substituieren.

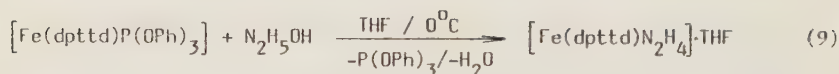
Wesentlich leichter erfolgt die CO-Substitution durch PMe_3 , PEt_3 , $PMePh_2$ und $P(OPh)_3$ nach Gl. 20



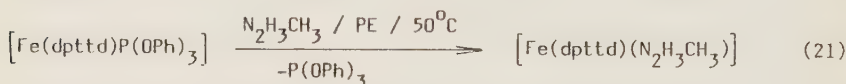
unter Bildung der entsprechenden Phosphin- bzw. Phosphit-Komplexe. Mit PPh_3 wird keine Reaktion beobachtet; wahrscheinlich ist sie sterisch gehindert.

Von den dargestellten PR_3 -Komplexen erwies sich der Phosphit-Komplex als geeignete Ausgangsverbindung zur Umsetzung mit den G-Liganden N_2H_5OH und $N_2H_3CH_3$.

So wird z. B. nach Gl. 9

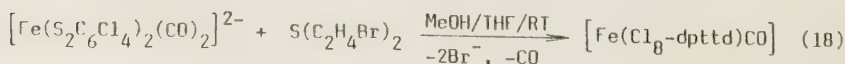
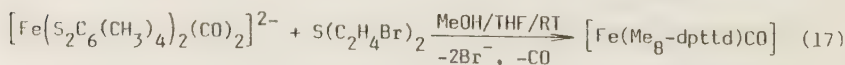


der $\text{P}(\text{OPh})_3$ -Ligand unter milden Reaktionsbedingungen substituiert. Ebenso ist nach Gl. 21



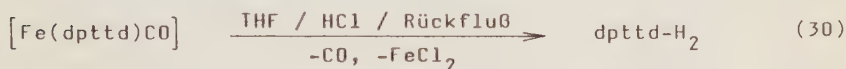
jetzt auch die Darstellung von $[\text{Fe}(\text{dpttd})(\text{N}_2\text{H}_3\text{CH}_3)]$ möglich. Versuche, den Hydrazin- oder Methylhydrazin-Komplex zum Distickstoff-Komplex zu oxidieren, scheiterten an deren Schwerlöslichkeit und Labilität. Bei Löseversuchen in DMSO wurde dabei die Bildung von $[\text{Fe}(\text{dpttd})\text{DMSO}]$ beobachtet. In MeOH und THF wandeln sich die grünen bzw. gelben Kristalle in ein braunes Pulver um, das als $[\text{Fe}(\text{dpttd})]_x$ charakterisiert wurde. Trotz seiner Schwerlöslichkeit reagiert $[\text{Fe}(\text{dpttd})]_x$ mit CO innerhalb weniger Minuten zu $[\text{Fe}(\text{dpttd})\text{CO}]$; eine analoge Umsetzung mit Distickstoff - selbst unter 110 bar N_2 - ist nicht möglich.

Um zu prüfen, wie die Löslichkeit von $[\text{Fe}(\text{dpttd})]$ -Komplexen durch Substituenten in den Benzolkernen beeinflusst wird, wurden gemäß Gl. 17 und 18



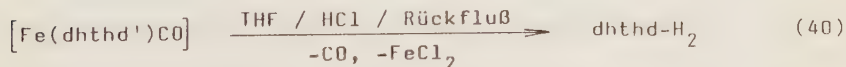
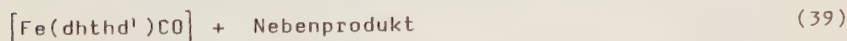
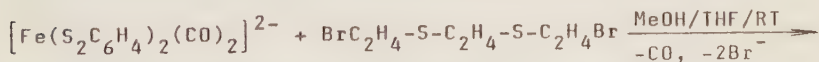
die CH_3 - sowie Cl-Derivate von $[\text{Fe}(\text{dpttd})\text{CO}]$, $[\text{Fe}(\text{Me}_8\text{-dpttd})\text{CO}]$ bzw. $[\text{Fe}(\text{Cl}_8\text{-dpttd})\text{CO}]$ dargestellt; beide Komplexe weisen jedoch noch geringere Löslichkeit als $[\text{Fe}(\text{dpttd})\text{CO}]$ auf.

Obwohl $[\text{Fe}(\text{dpttd})\text{CO}]$ in konz. H_2SO_4 löslich ist, läßt es sich mit Salzsäure in THF nach Gl. 30 hydrolytisch spalten,



wodurch erstmals der Ligand dpttd-H_2 in freier Form zugänglich wurde.

Das im Rahmen dieser Arbeit somit gefundene einfache Syntheseprinzip - Darstellung des Liganden durch template-Reaktion am Fe(II)(CO)_2 -Zentrum und anschließende Freisetzung durch Hydrolyse mit HCl - erwies sich als allgemein anwendbar. So konnte auf diese Weise, gemäß Gl. 39 und 40,



auch erstmals der sechszählige Thioether-Thiol-Ligand $\text{dhthd-H}_2 = 2,3,14,15\text{-Dibenzo-1,4,7,10,13,16-hexathiahexadecan}$ synthetisiert werden.

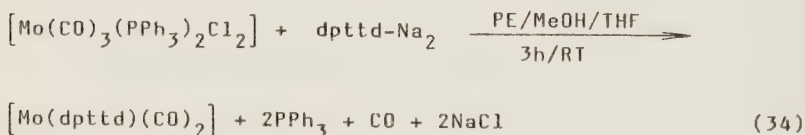
Der Zugang zu den freien Liganden ermöglichte nunmehr auch die Untersuchung ihres Koordinationsverhalten gegenüber

anderen Metallen, insbesondere Mo-Zentren, um zu den bislang unbekannten Mo-Komplexen mit fünf- und sechszähligen Thioether-Thiol-Liganden zu gelangen.

Während dpttd^{2-} bei Umsetzung mit $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$ nach Gl. 31



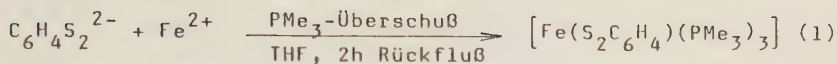
nur als dreizähliger Ligand wirkt, wird bei Umsetzung mit Mo(II)-Komplexen wie $[\text{Mo}(\text{CO})_4\text{Cl}_2]$ und $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$ die Koordination aller S-Atome erzielt. Nach Gl. 34



wurde mit $[\text{Mo}(\text{dpttd})(\text{CO})_2]$ der erste Mo(II)(CO)₂-Komplex dargestellt, der nur Thioether- und Thiolat-Funktionen als Koliganden enthält. Aus diesem läßt sich leicht ein CO-Ligand durch PMe_3 unter Bildung von $[\text{Mo}(\text{dpttd})(\text{PMe}_3)\text{CO}]$ substituieren.

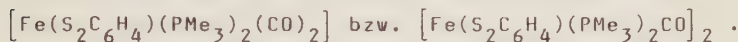
Bei der Umsetzung des sechszähligen dhthd-H_2 mit den oben erwähnten Mo(II)-Komplexen wurde die Bildung des Mono- und Dicarbonylkomplexes $[\text{Mo}(\text{dhthd})\text{CO}]$ bzw. $[\text{Mo}(\text{dhthd}')(\text{CO})_2]$ nebeneinander beobachtet.

Außerdem durchgeführte Untersuchungen der Reaktivität von Fe(II)-Komplexen mit dem zweizähligen o-Benzoldithiolat-Liganden ergaben gemäß Gl. 1



Überraschenderweise nicht das erwartete $[\text{Fe}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)(\text{PMe}_3)_4]$, sondern den fünffach koordinierten Komplex $[\text{Fe}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)(\text{PMe}_3)_3]$.

Dieser liefert mit CO je nach Reaktionsbedingungen



5. Literaturverzeichnis

- /1/ R.W.F. Hardy, F. Bottomley and R.C. Burns Ed.,
A Treatise on Dinitrogen Fixation, New York 1979.
- /2/ a) R.H. Holm et. al., J. Am. Chem. Soc. 100 (1978) 4630
b) G. Christou, C.D. Garner und F.E. Mabbs, Inorg.
Chim. Acta, 28 (1978) 1189.
- /3/ D. Sellmann und W. Weiss, Angew. Chem. 89 (1977) 918.
- /4/ J. Chatt, G.A. Heath and R.L. Richards, J. Chem. Soc.,
Dalton Trans. (1974) 2074.
- /5/ J. Chatt, J.R. Dilworth and R.L. Richards, Chem. rev.
78 (1978) 589.
- /6/ D. Sellmann E. Unger, Z. Naturforsch. 34b (1979) 1096.
- /7/ D. Sellmann, H.E. Jonk, H.R. Pfeil, G. Huttner und
J. v. Seyerl, J. Organomet. Chem. 191 (1980) 171.
- /8/ J. Bradshaw, J. Heterocycl. Chem. 11 (1974) 45.
- /9/ D. Sellmann und E. Böhlen, Z. Naturforsch. 37b (1982)
1026.
- /10/ U. Kleine-Kleffmann, Diplomarbeit, Universität-GHS-
Paderborn (1981).
- /11/ E. Böhlen, Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg
(1982).
- /12/ SHELXTL, Programmsystem von Prof. Dr. George M.
Sheldrick, Göttingen.
- /13/ G.R. Davies, R.H.B. Mais and P.G. Owston, Chem.
Commun. (1968) 81.
- /14/ A. Sacco and M. Aresta, Chem. Commun. (1968) 1223.

- /15/ P. Giannoccaro, M. Rossi and A. Sacco, *Coord. Chem. Rev.* 8 (1972) 77.
- /16/ D. Sellmann und J. Schwarz, *J. Organomet. Chem.* 241 (1983) 343.
- /17/ E.W. Abel, K. Bhargava, T.E. Mackenzie, P.K. Mittal, K.G. Orrell and v. Sik, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* (1982) 983.
- /18/ a) D. Sellmann und E. Kleinschmidt, *J. Organomet. Chem.* 140 (1977) 211
b) D. Sellmann und G. Maisel, *Z. Naturforsch.* 27b (1972) 718.
- /19/ vergl. dazu D. Sellmann in "Recent Developments in Nitrogen Fixation", Ed. W. Newton, J.R. Postgate a. C. Rodriguez-Barrueco, Academic Press (1977) 53ff.
- /20/ D. Sellmann, P. Kreutzer, G. Huttner und A. Frank, *Z. Naturforsch.* 33b (1978) 1341.
- /21/ a) F.A. Cotton, R. Tromeis and W.P. Horrocks, *J. Phys. Chem.* 64 (1960) 1534
b) W.L. Reynolds, *Progr. Inorg. Chem.* 12 (1970) 1
c) J.A. Davis, *Adv. Inorg. Chem. and Radiochem.* 24 (1981) 116.
- /22/ a) L.J. Archer and T.A. George, *J. Organomet. Chem.* 54 (1973) C25.
b) siehe auch /5/.
- /23/ vergl. dazu C.A. Tolman, *Chem. Rev.* 77 (1977) 313.
- /24/ D. Sellmann u. G. Lanzrath, *Z. Naturforsch.*, im Druck.
- /25/ I. Degani u. R. Fochi, *Synthesis* 7 (1976) 741.

- /26/ modifizierte Synthese aus Org. Synth. Vol. 42, 22-25
und Vol. 42, 54-56.
- /27/ a) Josef Pikl, Polychlorbenzenedithiols, U. S. Patent
2,842,578 Jul. 8.(1958)
b) M.J. Baker-Hawkes, E. Billing and Harry B. Gray,
J. Am. Chem. Soc. 88 (1966) 4870
c) J.A. McCleverty, N.M. Atherton, J. Locke, E.J. Whar-
ton and C.J. Winscom, J. Am. Chem. Soc. 89 (1967)
6082.
- /28/ W. Steinkopf, J. Herold und J. Stöhr, Ber. Deut. Chem.
Ges. 53 (1920) 1007.
- /29/ a) G.M. Benett u. E.M. Whincop, J. Chem. Soc. 119
(1921) 1860
b) C. Price u. R. Roberts, J. Org. Chem. 12 (1947) 265.
- /30/ analog zu den in /29a/ bzw. /28/ angegebenen Vor-
schriften.
- /31/ J.A. Conner u. G.A. Hudson, J. Chem. Soc. Dalton
(1975) 1025.
- /32/ R. Colton and J.B. Tomkins, Austr. J. Chem. 19 (1966)
1143.
- /33/ J.A. Bowden and R. Colton, Austr. J. Chem. 21 (1968)
2657.
- /34/ E.V. Bell and G.M. Bennet, J. Chem. Soc. (1928) 3189.
- /35/ W. Wolfsberger und H. Schmidtbaur, Syn. React. Inorg.
Metal. Org. Chem. 4 (1974) 149.

Lebenslauf

Ulrich Kleine-Kleffmann

geboren am 20.5.55 in Lübbecke als Sohn der Eheleute
Heinrich Kleine-Kleffmann und Gisela Kleine-Kleffmann,
geb. Stühmeier

Ausbildung:

April 61 - April 66	Volksschule Levern
April 66 - Juni 71	Städt. Realschule Pr. Oldendorf i. W. Abschluß: mittlere Reife
Aug. 71 - Aug. 74	Ausbildung zum Chemielaboranten bei der Bayer AG in Leverkusen
Sept. 74 - Juli 75	Erlangung der Fachhochschulreife an der Fachoberschule für Technik, Leverkusen
Wintersemester 75/76	Aufnahme des Chemiestudiums an der Universität Gesamthochschule Paderborn
Feb. 78	Diplom-Vorprüfung
April 80	Diplom-Hauptprüfung
Juni 80 - Feb. 81	Anfertigung der Diplomarbeit unter An- leitung von Prof. Dr. D. Sellmann am Lehrstuhl für Allgemeine, Anorganische und Analytische Chemie der Universität- Gesamthochschule Paderborn
13.2.81	Abschluß als Diplom-Chemiker
1.4.81	Beginn der Doktorarbeit bei Herrn Prof. Dr. D. Sellmann am Lehrstuhl für Anorganische Chemie II der Friedrich- Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg. Tätig als wissenschaftlicher Mitarbeiter

